



Universitat de Girona

SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I AVALUACIÓ COM A CATALITZADORS DE NOUS COMPLEXOS QUIRALS DE PLATÍ

Josep DURAN CARPINTERO

ISBN: 84-688-1297-8

Dipòsit legal: GI-423-2002

<http://hdl.handle.net/10803/8024>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

**SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I AVALUACIÓ
COM A CATALITZADORS DE NOUS
COMPLEXOS QUIRALS DE PLATÍ**

Memòria presentada per en Josep Duran i Carpintero
per a optar al grau de Doctor per la Universitat de Girona.

Girona, maig de 1999

Una part d'aquests estudis es troben recollits en la següent publicació:

J. Real, A. Polo, J. Duran,

Differential reactivity of S-H bonds towards platinum(0). Direct synthesis of a low symmetry platinum(II) complex with hydrido, phosphine and N,S-cysteinato ethyl ester ligands

Inorganic Chemistry Communications, **1998**, 1, 457-459.

Els estudis que recullen aquesta memòria formen part dels projectes d'investigació:

- “Catálisis enantioselectiva con complejos de metales de transición” (Referència PB-91-0633-C03-03). Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CYCYT). Període 1992-1995
- “Catalizadores organometálicos enantioselectivos. Aplicación en la síntesis de productos de alto valor añadido”. (Referència QFN95-4725-C03-3. Programa de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica i de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CIRIT/CICYT). Període 1996-1998

Així mateix, va ser concedida una Ajuda a Projectes d'Investigació per part de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica (CIRIT) l'any 1991

Als meus pares
A la M. Teresa
A la Cristina

Agraïments

És ben veritat que aquesta tesi representa l'esforç d'un grup de persones d'entre les quals jo només en sóc un més. És per aquest motiu que no vull passar per alt l'oportunitat d'agrair-los la seva contribució.

A qui em va donar l'oportunitat de començar el projecte, el Doctor Juli Real. Vam començar sense laboratori de recerca, sols amb un aparell d'infraroig i poca cosa més. Gràcies a la seva tenacitat el canvi va ser progressiu. Molts anys de lluita a nivell científic però també personal degut a una greu malaltia van marcar els inicis del projecte. No oblidaré mai la confiança que en mi va dipositar.

Al Doctor Alfons Polo qui, amb la seva arribada, va portar una nova empenta al projecte. Ha estat sempre al meu costat i m'ha ajudat en tot moment. La seva capacitat de treball no para de sorprendre'm. Crec molt sincerament que m'ha donat un bon exemple a seguir i que és un orgull poder treballar amb ell.

En aquest treball una part important la formen els espectres de ressonància magnètica nuclear. No fa gaire que disposem d'un aparell a la nostra Universitat per poder-los fer. Per aquest motiu, una bona part dels espectres que apareixen en aquest treball s'han hagut de fer en centres aliens a la UdG. És per això que vull agrair al Doctor Claudio Bianchini, de l'ISSECC-CNR de Florència, als Doctors Silvio Aime i Roberto Gobetto de la Università degli Studi di Torino que ens hagin permès utilitzar els seus aparells de RMN. També vull agrair als Doctors Carmen Claver i Sergio Castellón, de la URV i al Doctor JoanCarles Bayón de la UAB la seva amable disponibilitat tant a nivell personal com d'infraestructures. També vull agrair a la Doctora Lluïsa Matas les hores dedicades a obtenir i comentar alguns dels espectres que apareixen en aquesta memòria.

Voldria agrair a tots els companys de laboratori i components de l'àrea de Química Inorgànica, Doctors A. Llobet i M.A. Martínez, la seva comprensió i ajuda. Amb tantes hortes passades al laboratori, els companys han esdevingut com una segona família. Especialment a la Núria Brugat amb qui tinc una excel·lent amistat que ve de lluny, quan estudiàvem a la UAB. Però també a la resta de companys que s'han anat incorporant, alguns dels quals també han anat marxant, la Nuri A., en Sergi, en Dani, en Xavier, en Toni, la Marta, en Josep i en Pitu, amb qui hem format un grup molt ben avingut. També recordar els companys del grup de Bioinorgànica, en Miquel, la Montse, l'Elena, en Xavier i la Marissa, dels grups d'Orgànica, la Sara, en Xavier, la Gemma, en Font, la Marta, la

Montse i l'Ester, així com la resta de companys del Departament amb els que sempre hi ha hagut gran cordialitat. Igualment voldria recordar els companys de la UAB les hores que han passat, bé fent cromatografies, bé guiant-me pels intricats camins de la Casa Gran. Ester, Jordi, José Antonio, Montse, Saïd, Zoraida; moltes gràcies

Abreviatures

Abreviatures generals:

Bn: benzil
 cod: 1,5-ciclooctadiè
 Cp: ciclopentadienil
 Cp*: pentametil ciclopentadienil
 Cy: ciclohexil
 dba: dibenzilidenacetona
 ee: excés enantiomèric calculat com $100 |R-S| / (R+S)$
 es: etanoditiolat
 Et: etil
 Me: metil
 Ph: fenil
 Pr: propil
 v: vibració de tensió

Abreviatures utilitzades per assignar el tipus de bandes en IR i RMN:

a: ampla
 al: alifàtic
 ar: aromàtic
 d: doblet
 de: dèbil
 in: intensa
 m: multiplet
 ma: molt ampla
 mi: mitjana
 s: singlet
 st: stretching
 t: triplet
 δ : flexió fora del pla o desplaçament químic, segons context
 $\Delta\omega_{1/2}$: amplada de banda a mitja alçada

Pesos moleculars

Lligand	Pes Molecular
	246.3
	260.3
	260.3
	77.1
	125.2
	135.2
	149.2

Precursor	Pes Molecular
[Pt(PPh ₃) ₄]	246.3
[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	789.9
[PtCl ₂ (cod)]	473.4
[Pt(dba) ₂]	663.7
[K ₂ PtCl ₄]	415.3

Complex	Pes Molecular
	702.7
	716.7
	534.5
	592.6
	606.6
	844.9
	526.3
	549.1
	685.5

ÍNDIX

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ	5
1.1 Complexos amb lligands tiolat	7
1.2 Complexos amb lligands fosfinotiolat	17
1.3 Complexos de metalls del grup 10 amb lligands aminotiolat	35
1.4 Reacció d'hidroformilació	40
1.4.1 Desenvolupament històric de la síntesi oxo	40
1.4.2 Catalitzadors	45
1.4.3 Hidroformilació asimètrica	53
1.5 Reacció d'hidrosililació	56
1.5.1 Generalitats i aplicacions	56
1.5.2 Catalitzadors homogenis	59
1.5.3 Complexos de catalitzadors metàl·lics immobilitzats	61
1.5.4 Sililació deshidrogenativa d'olefines	62
CAPÍTOL 2: OBJECTIUS	73
CAPÍTOL 3: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS DE PLATÍ (II)	79
3.1 Hidrurs complexos	81
3.1.1 Precursors metàl·lics	81
3.1.2 Obtenció dels lligands	83
3.1.3 Complexos de platí (II) amb lligands hidrur, fosfinotiolat i trifenilfosfina	91
3.1.4 Complexos de platí (II) amb lligands hidrur, aminotiolat i trifenilfosfina	117
3.1.5 Mecanisme de la reacció	130
3.2 Complexos del tipus ML_2 , bis(fosfinotiolat)	137
3.2.1 Introducció	137
3.2.2 bis(2-(difenilfosfino)etanotiolat platí (II)	139
3.2.3 bis(2-(difenilfosfino)etanotiolat níquel (II)	146
CAPÍTOL 4: HIDROFORMILACIÓ DE L'ESTIRÈ	153
4.1 Complexos aminotiolat	156
4.1.1 Complex $[PtH(SCH_2CH_2NH_2)(PPh_3)]$ (3)	156
4.1.2 Complex $[PtH(SCH_2CH(COOEt)NH_2)(PPh_3)]$ (5)	167
4.2 Complexos fosfinotiolat	171
4.2.1 Complex $[PtH(SCH_2CH_2PPh_2)(PPh_3)]$ (1)	171
4.2.2 Complex $[PtH(SCH_2CH_2CH_2PPh_2)(PPh_3)]$ (2)	174
4.2.3 Complex $[PtCl_2(MeSCH_2CH_2PPh_2)]$ (7)	177

CAPÍTOL 5: HIDROSILILACIÓ DE L'ESTIRÈ	181
5.1 Complexos aminotiolat	190
4.1.1 Complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (3)	190
4.1.2 Complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (5)	194
4.2 Complexos fosfinotiolat	198
4.2.1 Complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (1)	198
4.2.2 Complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (3)	199
4.2.3 Complex $[\text{PtCl}_2(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ (7)	201
CAPÍTOL 6: SECCIÓ EXPERIMENTAL	205
6.1 Tècniques	207
6.1.1 Generalitats	207
6.1.2 Tècniques de caracterització de productes	207
6.1.3 Instal·lació per a la hidroformilació d'olefines	209
6.2 Síntesi de productes	210
6.2.1 Precursors metàl·lics per a la síntesi de complexos	210
6.2.2 Preparació dels lligands	213
6.2.3 Preparació dels complexos	219
6.2.4 Experiments especials en RMN	240
6.3 Reaccions de catàlisi	242
6.3.1 Hidroformilació de l'estirè	242
6.3.2 Hidrosililació de l'estirè	245
6.4 Determinació de la conversió i regioselectivitat d'un experiment catalític	246
6.4.2 Reacció d'hidroformilació	246
6.4.3 Reacció d'hidrosililació	250
6.5 Determinació de l'excés enantiomèric en la reacció d'hidroformilació	255
CAPÍTOL 7: CONCLUSIONS	259
ANNEX	263

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Complexos amb lligands tiolat

Potser les principals dificultats de la química dels lligands tiolat amb els metalls de transició són el seu caràcter reductor i, especialment pels alquiltiolats, la formació de ponts molt estables. En el cas dels metalls del grup del platí, el caràcter reductor del tiolat no és a la pràctica tan important com amb d'altres metalls però, en canvi, de vegades s'observa desufurització¹ del lligand tiolat, amb la conseqüent descomposició del complex.

Els compostos homolèptics dels tiolats i els metalls de transició tenen tendència a formar agregats i polímers.² Clàssicament, aquesta característica de formar ponts amb facilitat ha estat associada al concepte de polaritzabilitat del sofre divalent. Per tal d'obtenir molècules o ions complexos discrets, s'han fet servir tiols aromàtics o bé amb substituents electronegatius, per exemple, perfluoroalquiltiols.³ Així, s'han preparat els anions $[M(\text{SPh})_4]^{2-}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$)⁴ com a sals de tetrafenilfosfoni, d'estructura tetraèdrica i paramagnètics en els casos dels ions de transició.

Els tiolats de platí començaren a estudiar-se al segle passat,⁵ trobant-se ja aleshores la problemàtica de la formació de polímers insolubles a causa de la formació de ponts tiolat. El sofre coordinat desplaça sovint altres lligands de forma espontània, per donar dímers, polímers (1 i 2, respectivament segons la Figura 1.1) o bé oligòmers de diferent nuclearitat.

Per tot això els lligands L que acompanyen els tiolats en complexos mononuclears solen ser sempre lligands que formen enllaços forts amb el metall i són difícilment desplaçables.

En el cas de tiols que poden formar quelats, és d'esperar la inhibició de la formació de polímers, ja que es restringeixen les posicions de coordinació lliures per formar ponts tiolat.

A la tríada del níquel, els metalls pesants -pal·ladi(II) i platí(II)- formen compostos planoquadrats. L'aníó $[\text{Pt}(\text{SPh})_4]^{2-}$,⁶ el catió $[\text{Pd}(\text{SR})_4]^{2+}$, amb el lligand neutre (zwiteriònic)⁷ $\text{SR} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2$, que és un derivat de la 2-mercaptotiazola, i el complex neutre $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SEt}_2)_2]$,⁸ són exemples recents caracteritzats per difracció de raigs-X.

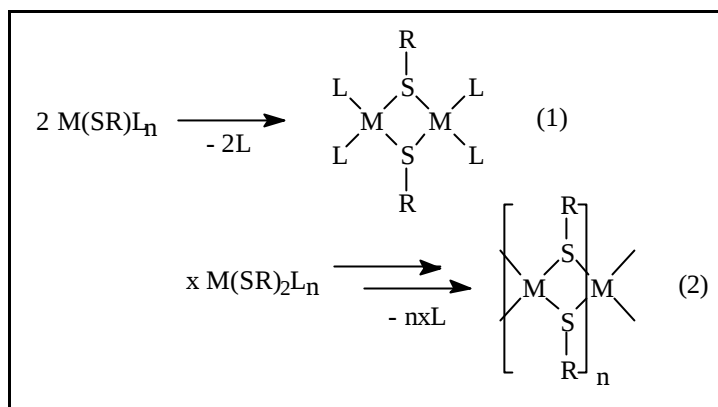


Figura 1.1. Formació de ponts tiolat

En el cas dels compostos homolèptics amb lligands tiolat quelat, quan s'ha evitat l'obtenció de polímers, s'han obtingut compostos planoquadrats amb pal·ladi i també amb níquel: els més senzills contenen el lligand $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})^{2-}$ (es), $[\text{M}(\text{es})_2]^{2-}$ $\text{M} = \text{Ni},^9 \text{Pd}.^{10}$ Es coneixen derivats de níquel(II) amb el norbornilditiolat,¹¹ 1,2-*trans*-ciclohexanoditiolat,¹² i el $[\text{SCHPhCHPhS}]^{2-}$,¹³ caracteritzats estructuralment.

Mitjançant la transferència de diferents lligands tiolat provinents de compostos amb titani, s'han obtingut els corresponents tiolats complexos de platí amb cod del tipus $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_2(\text{cod})]$, $[\text{Pt}(\text{SPh})_2(\text{cod})]$, $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{cod})]$, $[\text{Pt}(\text{es})_2(\text{cod})]$ i altres compostos mixtes Pt-Ti amb pont tiolat.¹⁴

A causa de la tendència dels tiolats a formar ponts, són abundants els complexos polinuclears caracteritzats estructuralment en relació als compostos mononuclears. Una discussió exhaustiva queda fora de l'abast d'aquest treball. En tot cas, el nombre de compostos polinuclears conegut disminueix amb el pes del metall, essent més comuns els de níquel, la qual cosa està directament relacionada amb l'estabilitat relativa dels ponts tiolat, que segueix l'ordre $\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Els compostos més senzills caracteritzats estructuralment per difracció de raigs-X són, en el cas del pal·ladi: $[\text{Pd}_3(\text{SPh})_6]^{5-}$ i el $[\text{Pd}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{15}$. En el cas del níquel es coneixen els compostos dinuclears amb tiols monodentats $[\text{Ni}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Et},^{16} p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}^{17}$) i el compost trinuclear $[\text{Ni}_3(\text{SEt})_8]^{2-}$.¹⁶ Els lligands ditiolat donen una gran varietat de tipus estructurals amb el níquel; es coneixen compostos dinuclears: $[\text{Ni}_2(\text{es})_3]^{2-}$,^{9,18,19} trinuclears: $[\text{Ni}_3(\text{es})_2]^{2-}$,¹⁸ i hexanuclears: $[\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_7]^{2-}$,²⁰ aquests són tots compostos acíclics.

A més, es coneix tota una sèrie de complexos cíclics amb forma de corona, per níquel i pal·ladi, de nuclearitats M_4S_8 fins M_8S_{16} .

Les fosfines són bons lligands, prou forts i compatibles, per formar compostos mixtes de baixa nuclearitat amb els tiols. Els tiols amb substituents electronegatius i la trifenilfosfina formen amb Pd(II) i Pt(II) els complexos $[M(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$ encara que també s'ha obtingut el compost dinuclear de pal·ladi $[Pd(SC_6F_5)_2(PPh_3)]_2$.²¹ Els intents d'obtenir compostos anàlegs per la mateixa via amb alquil i aril tiols, condueixen a la formació de polímers.

En general, els tiols segueixen preferint les posicions pont als compostos mixtes, però en presència de fosfines les reaccions sembla que es fan més controlables, evitant-se, per exemple, les desproporcions. Així, el $[Pd(\mu-Cl)Cl(P^nBu_3)]_2$ reacciona amb un o més equivalents d'etil tiol per donar dímers amb un o dos ponts tiolat respectivament (complex 3 segons la Figura 1.2).²²

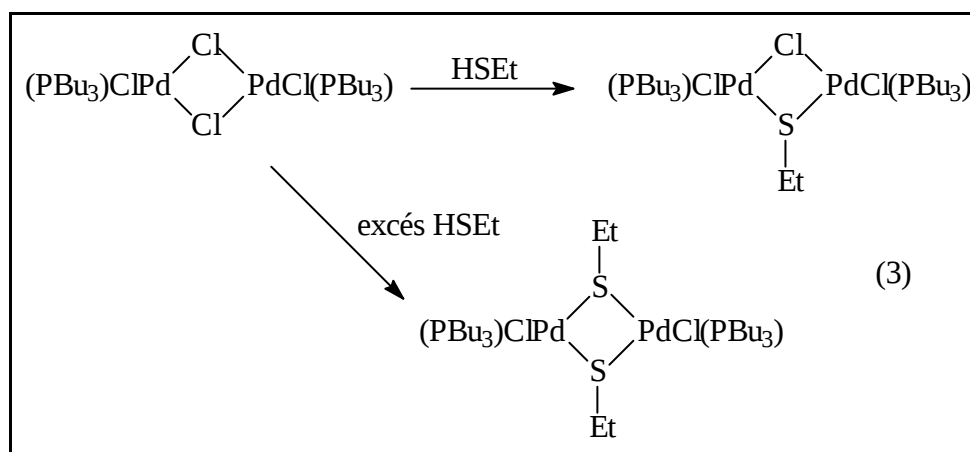


Figura 1.2: Preferència dels lligands tiolat per situar-se en posició pont.

S'ha d'observar que l'addició d'un excés d'etil tiol no porta a l'obtenció del complex mononuclear $[Pd(SET)_2(PBu_3)_2]$ amb trencament del pont, però també que en solució es detecta aquest complex bisetil tiolat mononuclear i l'anió tetracloropal·ladat. Queda clara l'existència d'equilibris en solució i que el producte obtingut finalment a la síntesi dependrà de les condicions d'aïllament.

El lligand tiolat se situa habitualment a la posició pont també en presència d'altres lligands que sovint formen ponts, com els halògens. Un dels primers resultats estructurals en aquest tipus de compostos, és que en els dímers de tipus **A** (segons la Figura 1.3), que contenen

ligands cloro de feble efecte (i influència) *trans*, la geometria és *cis* per R alquil.²³ En canvi, els tiols aromàtics formen preferentment l'isòmer *trans*.

Als dímers on els dos lligands aniónics són tiolats (estructura **B** segons la Figura 1.3) es troben els dos isòmers: *cis* i *trans*.²⁴ La determinació de l'estructura cristal·lina del $[\text{PtCl}(\mu\text{-SEt})(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ ²⁵ (d'estructura tipus **A**) va demostrar que, efectivament, es tracta de l'isòmer *cis* i va revelar dues característiques típiques molt comuns als anells $\text{M}_2(\text{SR})_2$: que aquests anells no són plans, sinó plegats al voltant de l'eix sofre-sofre (es va trobar un angle dièdric de 130°) i que el sofre és piramidal, obrint així la possibilitat de l'existència de conformers *sin* i *anti*.

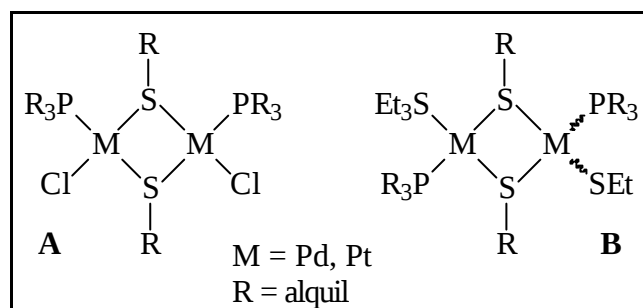


Figura 1.3: Estructures de dímers amb pont tiolat de diferent simetria que depèn del lligand aniónic.

Mitjançant la RMN de ^{19}F , Dixon i col·laboradors²⁶ obtingueren proves de l'existència d'isòmers *sin* i *anti*, estables en solució, als complexos catiónics $[\text{Pt}(\mu\text{SCF}_3)(\text{PR}_3)_2]_2^{2+}$ encara que els resultats espectroscòpics no permeten, en aquest punt, provar que l'anell $\text{M}_2(\text{SCF}_3)_2$ no és pla. Els equilibris conformacionals originats per l'estructura piramidal del sofre, ja sigui en complexos μ -tiolat o bé tioèters terminals, han estat objecte d'estudi fent ús de la RMN. Els complexos amb els que s'ha treballat més intensament en aquesta qüestió són del tipus: $[\text{PtX}_2(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})]$ i $\text{cis}[\text{PtX}(\mu\text{SR})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ on $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{Me}, \text{Ph}$ i $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$.²⁷ Orrell ha publicat una revisió d'aquests estudis.²⁸

Els factors que intervenen en la preferència dels complexos dimèrics de Pt(II) amb lligands pont del tipus S^{2-} i/o RS^- per presentar-se en forma plana o angular han estat objecte d'estudi mitjançant càlculs ab-initio.²⁹ S'ha arribat a la conclusió que els factors electrònics són més importants que els estèrics pel que fa a la geometria de l'anell central Pt_2S_2 . Els complexos

amb dos lligands pont S^{2-} o bé amb un S^{2-} i un RS^- són angulars. En canvi, els complexos amb dos lligands pont RS^- poden ser plans o angulars, depenent de la relativa orientació *sin* o *anti* dels grups R, així com de la naturalesa dels lligands terminals (L_4 o L_2X_2) i també de la seva orientació relativa *cis*, *trans* (Figura 1.4).

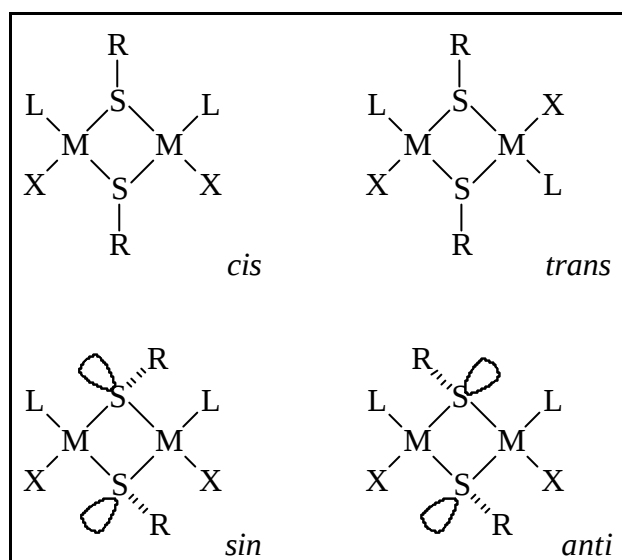


Figura 1.4: Isòmers *cis* i *trans* i confòrmers *sin* i *anti*.

Un mètode interessant d'obtenir complexos amb lligands tiolat dels metalls del grup 10 és l'addició oxidant de l'enllaç H-S al metall en estat d'oxidació zero. El precedent més simple és l'addició de H_2S i de $HSPH$ (també H_2Se i $HSePh$) al $[Pt(PPh_3)_4]$ per donar els hidrurs *trans*- $[PtH(SR)(PPh_3)_2]$ ($R = H, Ph$).³⁰ L'any 1972, A.E. Keskinen i C.V. Senoff utilitzaren aquesta reacció per preparar tota una sèrie d'hidrurs de platí(II) que incorporen ariltiolats amb diferents substituents en posició *para*.³¹ S'obtingueren en tots els casos hidrur tiolats en H,S-*trans* (Figura 1.5). L'estudi es centra en l'obtenció de les dades espectroscòpiques de RMN de protó i de les freqüències de tensió Pt-H a l'infraroig, per tal de correlacionar-les amb la influència electrònica dels substituents, sempre en *para*, del lligand ariltiolat.

L'addició oxidant del ditiol " H_2es " va ser estudiada als complexos d'estat d'oxidació zero, $M(PPh_3)_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$), per T.B. Rauchfuss i D.M. Roundhill³² l'any 1975, i dona productes diferents pels tres metalls. Els productes es poden racionalitzar segons la diferent tendència dels metalls a formar ponts amb el sofre del ditiolat.

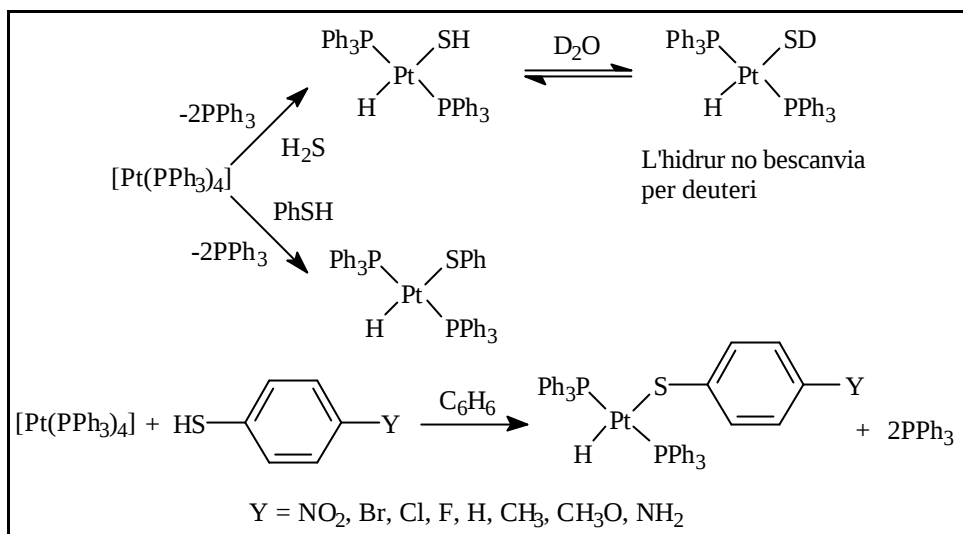


Figura 1.5: Addicions oxidatives al $\text{Pt}(0)$.

Així, amb el níquel s'obté un polímer, amb el pal·ladi un complex dinuclear i amb el platí un mononuclear (Figura 1.6). La presència de lligands més difícilment desplaçables que la trifenilfosfina impedeix la formació del polímer de níquel, obtenint-se amb el bis(difenilfosfino)età el complex mononuclear $[\text{Ni}(\text{es})\text{dppe}]$.

El dímer de pal·ladi es trenca a $[\text{Pd}(\text{es})(\text{PMePh}_2)_2]$ en presència de la difenilmetilfosfina, un lligand més bàsic que la trifenilfosfina. En el cas del platí es va poder detectar l'intermedi de la reacció d'addició oxidant (**i**). Donat que aquest intermedi evoluciona ràpidament al producte final, no va poder ser completament identificat pels autors, que lògicament només proposen una estequiometria temptativa en primera aproximació: $[\text{PtH}(\text{Hes})\text{L}_n]$ $n=1$ ó 2 , basada en dades espectroscòpiques. Segons els autors, l'intermedi podria contenir el lligand $(\text{Hes})^-$ quelat i una trifenilfosfina (**i**) o bé el lligand $(\text{Hes})^-$ no quelat i dues trifenilfosfines. S'ha de notar que aquestes dues possibilitats han de poder-se diferenciar fent ús de la RMN tant de protó com de fòsfor, però els autors (any 1975) no enregistraren espectres de fòsfor, ni de protó a baixa temperatura de cap d'aquests compostos.

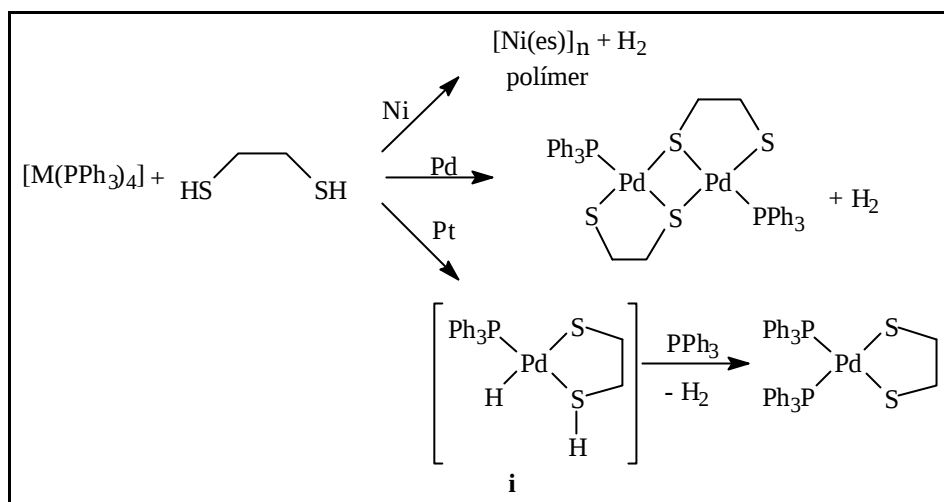


Figura 1.6: Diferent tendència dels metalls del grup 10 a formar polímers.

L'existència i detecció de l'intermedi **i** porta a aquests investigadors a preparar el lligand $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$, que efectivament, s'addiciona oxidativament al platí zero, no elimina hidrogen, i condueix a un hidrur de platí (Figura 1.7).

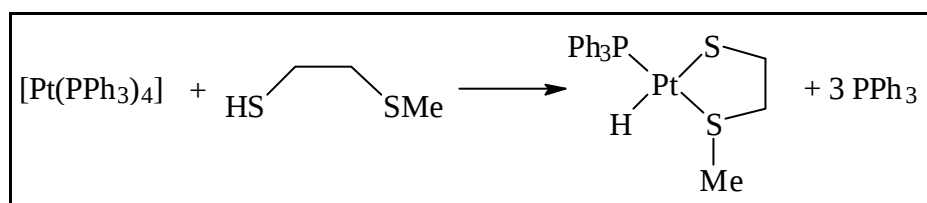
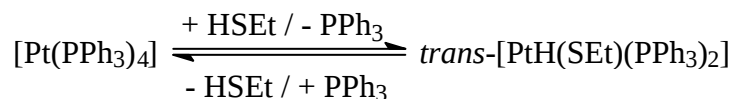


Figura 1.7: Addició oxidativa sobre Pt (0) del lligand $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$.

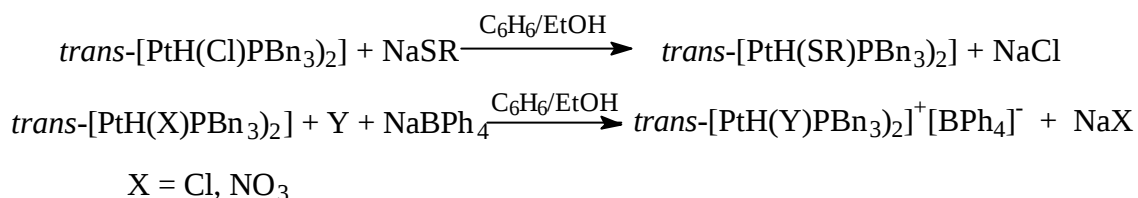
En canvi, la reacció del $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ amb el HSEt (que no pot formar quelats) produí el complex *trans*- $[\text{PtH}(\text{SEt})(\text{PPh}_3)_2]$, de forma impura, que descompon en intentar la seva recristal·lització.



Els autors atribueixen aquest fet a que l'addició oxidant de l'enllaç H-S és reversible, i que en aquest cas l'equilibri està molt igualat, podent l'hidrur de platí perdre el tiol. L'hidrur reverteix a Pt(0) en addicionar trifenilfosfina, amb eliminació d'etil·tiol.

L'any 1977 T. Miyamoto³³ va publicar un estudi extens sobre la síntesi i l'influència

mútua dels lligands, per 123 hidrurs de platí(II) amb la tribenzilfosfina. Es van obtenir i estudiar compostos neutres del tipus *trans*-[PtH(X)(PBn₃)₂], amb una varietat de lligands aniònics X, especialment els derivats d'àcids forts. Tanmateix, s'estudien els complexos catiònics del tipus *trans*-[PtH(Y)(PBn₃)₂][BPh₄], amb lligands neutres Y, com amines i nitrils. Són rellevants els casos on X= SH, SMe, S^tBu, SBn, SC₆H₄-4-Me, i el 2-mercaptobenzotiazol. És de remarcar que en tots els casos es van trobar estructures *trans*, és a dir amb el lligand hidrur en *trans* a X o Y i en *cis* a les fosfines. Aquests complexos hidrur tiolat van ser preparats per metàtesi dels corresponents clorocomplexos. Els complexos catiònics també es van preparar per metàtesi en presència de tetrafenilborat sòdic, que proporciona el contraíó.



D'interès per a aquest treball seran també els complexos on Y és una amina (Taula 1.1). Tots aquests hidrurs de platí mononuclears van ser estudiats mitjançant l'espectroscòpia IR i RMN de protó, i en algun cas també de ³¹P. S'han extret les dades rellevants a la Taula 1.1 i a la Taula 1.2.

Els complexos neutres amb lligands tiolat i els catiònics amb amines³⁴ donen senyals intensos per la vibració de tensió ν(Pt-H) a l'infraroig, cap a 2000-2200 cm⁻¹. A l'espectre de RMN de protó s'observen senyals a la zona d'hidrurs (freqüències molt baixes) amb acoblament ¹J amb ¹⁹⁵Pt. L'acoblament a fòsfors equivalents en posició *cis*, fa que els senyals es desdoblin en triplets amb ²J_{HP} petites (típiques d'acoblament *cis*). De les dades espectroscòpiques, específicament dels valors de ν(Pt-H) i ¹J_{HPt}, l'autor arriba a la conclusió empírica de que la influència *trans* dels àtoms donadors estudiats segueix l'ordre O<N≤S<P. Així, com que la influència *cis* és més petita, aquesta observació està d'acord amb altres precedents bibliogràfics.³⁵

Si es comparen els resultats espectroscòpics dels diferents autors²⁸⁻³² que han estudiat complexos hidridotiolo-platí(II), es pot comprovar que en alguns casos hi ha processos

dinàmics en dissolució que fan que els senyals de RMN siguin molt amples a temperatura ambient. No hi ha estudis exhaustius, però en la majoria dels casos es disposa de l'espectre de protó i es pot observar que sovint es perd l'acoblament als fòsfors.

Taula 1.1: Hidrurs catiónics amb lligands amina.(ref 33)

NR ₃	$\nu(\text{Pt-H})$ cm ⁻¹	δ_{HPt} ppm	J_{HPt} Hz	δ_{P} ppm	J_{PPt} Hz
NH ₃	2256	-18.16	1042	-21.8	2928
NH ₂ Me	2260	-18.59	1002	-19.7	2921
NHMe ₂	2270	-19.71	956	-19.9	2974
NH ₂ Et	2258	-18.35	1002		
NH ₂ nPr	2267	-18.32	1009		
NH ₂ iPr	2281	-18.20	995		
NH ₂ nBu	2265	-18.30	1009		
NH ₂ sBu	2263	-18.31	997		
NH ₂ iBu	2241	-18.30	1022		
NH ₂ Cy	2269	-18.11	996		
NH ₂ -2-butenyl	2258	-18.38	1024		
NH ₂ C ₂ H ₄ Ph	2248	-18.35	1028		
NH ₂ Bn	2269	-18.34	1030		
NHMeBn	2270	-19.68	977		
NH ₂ Ph	2295	-19.75	1100		
NH ₂ Ph-4-Me	2297	-19.64	1091		
NH ₂ Ph-3-Me	2287	-19.79	1097		
NH ₂ Ph-2-Me	2282	-19.64	1111		
NH ₂ CH ₂ COOEt	2276	-18.88	1046		

En canvi en altres casos aquest fenomen no ha estat observat, o bé s'ha d'inferir que no ho ha estat perquè no es fa esment del fet. Així, per exemple, l'espectre de protó dels complexos [PtH(SAr)(PPh₃)₂] ha estat estudiat a diferents temperatures.³⁰ A temperatura ambient (37°C) els senyals d'hidrur són amples i no s'observa acoblament als fòsfors, en baixar la temperatura es comença a observar l'acoblament H-P (0°C), i a baixa temperatura s'observen acoblaments i amplades de banda “normals” (-30°C).

Taula 1.2: Dades espectroscòpiques d'hidrurs de platí mononuclears.

Complexos [PtH(SR)(PPh ₃) ₂]	$\nu(\text{Pt-H})$	$\delta(\text{HPt})$	$J_{\text{H}^{195}\text{Pt}}$	Ref.	notes
SR	cm ⁻¹	ppm	Hz		
SPh	2130	-9.9	960	28	a
SPh	2127	-9.87	969	30	b
SC ₆ H ₄ -4-NO ₂	2143	-9.86	1006	30	b
-Br	2132	-9.93	981	30	b
-Cl	2133	-9.96	980	30	b
-F	2132	-9.99	973	30	b
-CH ₃	2128	-9.92	962	30	b
-OCH ₃	2122	-9.99	959	30	b
-NH ₂	2126	-9.98	954	30	b
[PtH(SR)(PBn ₃) ₂]					c
SR					
SH	2106	-11.03	993	32	
SMe	2082	-11.20	938	32	
S ^t Bu		-12.61	966	32	d
SBz	2159	-11.29	981	32	
SC ₆ H ₄ -4-Me	2169	-11.47	983	32	
2-mercaptobenzotiazole	2189	-12.62	1086	32	
[PtH(SH)(PCy ₃) ₂]	2079	-12.08	997	32	e
[PtH(SCH ₂ CH ₂ SH)(PPh ₃) _n]	2110	-9.1	—	31	e,f
[PtH(SCH ₂ CH ₂ SMe)(PPh ₃) ₂]	2120	-10.8	1200	31	g
[PtH(SET)(PPh ₃) ₂]	2098	-8.25	—	31	e,h

Notes a la Taula: (a) per SePh: $\nu(\text{Pt-H}) = 2130 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{HPt}} = -10.0 \text{ ppm}$, $J_{\text{H}^{195}\text{Pt}} = 1010$. (b) Tots els substituents en posició *para*, IR en CHCl₃, RMN en CDCl₃. (c) IR en nujol. (d) IR regió $\nu(\text{Pt-H}) = 2146, 2098, 2126 \text{ br (cm}^{-1}\text{)}$. (e) Compost no aïllat en estat pur. (f) $J_{\text{H}^{195}\text{Pt}}$ no publicada. (g) S'observa acoblament dels protons del metil amb el platí (14Hz) i amb el fòsfor (1Hz). (h) No s'observa acoblament del hidrur amb el fòsfor, no es menciona l'acoblament amb el platí.

1.2 Complexos amb lligands fosfinotiolat

Un cas especial de complexos amb sofre i fòsfor com a àtoms donadors, és el dels que incorporen lligands que contenen els dos tipus d'àtom a la mateixa molècula.

Com a característiques generals, es pot destacar que els lligands fosfinotiolat tenen gran tendència, com les difosfines, a formar quelats, amb excepcions limitades a algun cas de metalls coordinativament saturats, on és el tiol el que coordina el metall de manera preferent.³⁶

Els fosfinotiolats són lligands asimètrics, on un dels àtoms donadors, el sofre, suporta una càrrega formal negativa i un cop enllaçat al metall, té dos parells d'electrons no compartits que li permeten d'actuar com a donador π , o bé formar ponts entre centres metàl·lics. D'altra banda, el tiolat no suporta cap més substituent que la cadena que l'uneix al fòsfor, amb les implicacions estèriques que això suposa. L'extrem tipus fosfina, contràriament, és neutre i no suporta cap parell electrònic amb l'excepció de l'utilitzat per formar l'enllaç amb el metall. El fòsfor s'ha de considerar, naturalment, com un acceptor- π . Si es comparen els lligands P-S amb les difosfines, les diferències tan estèriques com electròniques són clares. (Figura 1.8)

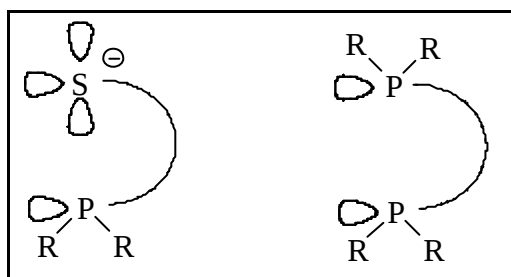


Figura 1.8: Diferent naturalesa dels lligands difosfina respecte dels fosfinotiolats.

El 2-difenilfosfinoetanotiol ha estat el lligand més estudiat dintre de la categoria de lligands tiol-fosfina, des de que va ser patentat el 1965.³⁷ La preparació del $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ va ser descrita al 1973 per K. Issleib i K.D. Franze.³⁸

En relació al temps transcorregut des de la seva descripció, els complexos amb aquest tipus de lligands han estat poc estudiats, especialment si es comparen amb altres fosfines o tiols.

S'ha produït, però, un augment de l'interès dels investigadors pels lligands P-S als últims anys, com es veurà més endavant.

Els primers complexos descrits ho van ser amb metalls del grup 10. Al 1965, G. Schwarzenbach³⁹ descriu els compostos homolèptics $[M(SCH_2CH_2PPh_2)_2]$ amb $M = Ni, Pd$ i Pt , i assigna a tots ells una geometria planoquadrada en *trans*. Assignació probablement incorrecta en el cas del platí, perquè encara que la seva estructura no ha estat determinada de forma inequívoca, les dades espectroscòpiques semblen suggerir una geometria *cis*, malgrat els impediments estèrics que això representa.

No s'ha determinat cap estructura de Pt amb un fosfinotiolat simple amb l'excepció del complex polimèric heterobinucler *catena*- $[AgPt(\mu-SCH_2CH_2PEt_2)_2]NO_3$.⁴⁰

Són J. Fujita i col·laboradors⁴¹ els que proposen una estructura *cis* pel complex de platí, quan reprenen l'estudi d'aquests compostos simples al 1992. Aquests autors descriuen la preparació dels complexos $[M(P-S)_2]$ $M = Ni, Pd, Pt$ amb els lligands 2-difenilfosfinoetanotiolat i 2-dimetilfosfinoetanotiolat, encara que els rendiments foren molt baixos, en especial pels complexos del 2-dimetilfosfinoetanotiol, que va ser obtingut i utilitzat com a cru de reacció sense purificar, amb una riquesa estimada en un 50-70%. En aquest estudi es va determinar l'estructura cristal·lina del *trans*- $[Ni(SCH_2CH_2PMe_2)_2]$ que té coordinació planoquadrada (Figura 1.9).

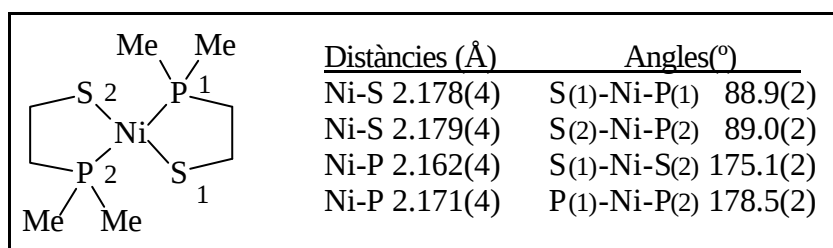


Figura 1.9: Estructura del *trans*- $[Ni(SCH_2CH_2PMe_2)_2]$. El níquel està en una posició general. Les desviacions del pla NiS_2P_2 no han estat calculades, però a la vista de la representació gràfica i dels angles d'enllaç, semblen petites.

Les distàncies Ni-S independents es poden considerar idèntiques; les dues distàncies Ni-P són lleugerament diferents, però segurament dins l'error experimental. Els angles són propers a 90° i 180°. El grau de planaritat del nucli NiS_2P_2 no ha estat discutit pels autors, però en base a un

diagrama ORTEP presentat, i al fet de que els angles al voltant del metall sumen 360° , es pot afirmar que les desviacions són mínimes. També, d'acord amb les dades de RMN, el compost és diamagnètic. Els anells quelats no són plans, sinó que tenen els carbonis alternativament a una banda i a l'altra del pla definit per S, Ni i P, de tal manera que als dos anells els metils dels grups PMe_2 se situen un en posició axial i l'altre en posició equatorial, essent la molècula pseudo-centrosimètrica.

L'acoblament virtual dels fòsfors en *trans* fa que els metils apareguin com a triplets a l'espectre de ^1H dels complexos $[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; en base a aquest fet, els autors assignen l'estructura *trans* a aquests compostos. Els carbonis, a l'espectre, també apareixen com a triplets, encara que en cap cas es donen les constants d'acoblament a l'article. Amb el lligand 2-difenilfosfinoetanotiol, les dades són més escasses: no es va poder enregistrar l'espectre de ^{13}C del complex de pal·ladi, i els espectres de ^1H no donen informació rellevant. Pel níquel, el ^{13}C sí que mostra triplets pels carbonis del $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$.

Els compostos de platí no mostren aquests sistemes de triplets deguts a l'acoblament virtual. En el cas del $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$, els metils apareixen com a doblets a l'espectre de RMN de ^1H i com a doblets de doblets al de ^{13}C . Els carbonis de l'anell quelat tenen multiplicitats diferents, un apareix com un triplet i l'altre com un doblet de doblets. La RMN, tant de ^1H com de ^{13}C , no dóna informació decisiva en el cas dels complexos de platí amb el lligand difenilfosfinoetanotiol, els carbonis del quelat apareixen com a singlets. Es pot observar, però, que els desplaçaments químics dels ^{31}P són substancialment més baixos en el cas del platí, amb constants d'acoblament $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ grans (Taula 1.3). Totes aquestes observacions, recolzades per certs precedents,⁴² indueixen als autors a assignar geometries *trans* als complexos de níquel i pal·ladi i *cis* als de platí, sense considerar en cap cas les diferències en requeriments estèrics (o electrònics) dels lligands.

L'estructura cristal·lina del complex de níquel amb 2-difenilfosfinoetanotiolat, $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, ha estat recentment publicada per Darensbourg⁴³ i col·laboradors. Com s'havia previst (veure l'estructura del compost anàleg $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$; (Figura 1.9), la molècula és plana i la configuració dels lligands és en *trans*. L'àtom de níquel està situat a un centre d'inversió, el que fa la molècula estrictament centrosimètrica. Les dades mètriques més

importants per complexos de níquel amb fosfinotiois estan recollides a la Taula 1.4.

Taula 1.3: Dades espectroscòpiques de RMN de ^{31}P per als complexos ML_2 .³⁸

Lligand/metall	geometria	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$ (ppm)
($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ⁻		
Ni	<i>trans</i>	47.0 (ample, s)
Pd	<i>trans</i>	42.7 (ample, s)
Pt	<i>cis</i>	30.2 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2794 \text{ Hz}$
($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ⁻		
Ni	<i>trans</i>	66.5 (s)
Pd	<i>trans</i>	63.1 (s)
Pt	<i>cis</i>	53.4 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2899 \text{ Hz}$

Taula 1.4: Dades estructurals de complexos de níquel amb lligands P-S.

Complex	d(Ni-S) (Å)	d(Ni-P) (Å)	Angle quelat S-Ni-P	Observacions	Ref
$[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$	2.179(4)	2.167(4)	89.0(2)	Ni a posició general, valors promig	41
$[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$	2.174(1)	2.186(1)	87.6(1)	Ni al centre d'inversió	43
$[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)_2]$	2.164(1)	2.154(1)	87.5(0)	simetria C_2	48
$[\text{Ni}_2\text{Br}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)_2]$	2.168(1)	2.157(2)	87.9(1)	simetria C_2	47
$[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$	2.231(8)	2.182(7)	85.8(2)	Ni a posició general, valors promig	44
$[\{\text{Ni}_3(\mu\text{-SCH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\}(\text{BF}_4)_2]$	2.194(5)	2.212(5)	90.8(2)	Dicació centrosimètric; dist.	
	2.222(5)			Ni-S curta al Ni central	49
$[\{\text{Ni}_3(\mu\text{-SCH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\}(\text{TiCp})_2]$	2.185(5)	2.215(5)	102.2(2)	Ni(0) tetraèdric a posició general, valors promig	49

La reacció del complex $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ amb iodur d'etil dona el producte d'alquilació al sofre, també en *trans* (Figura 1.10); encara que el rendiment es millor en la síntesi directa usant el lligand tioèter $\text{EtSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

En canvi, la reacció del mateix complex de níquel amb el 1,3-dibromopropà, dona també el producte d'alquilació al sofre, però en aquest cas el complex resultant és *cis*. (Figura

1.11) El rendiment és baix i no se sap si la reacció és inicialment l'alquilació dels dos sofres de la mateixa o de diferents molècules de complex, evolucionant en el darrer cas al producte final per reorganització dels lligands promoguda per l'efecte quelat.

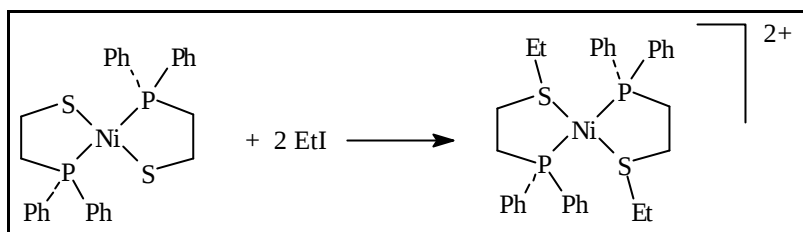


Figura 1.10: Reacció d'alquilació del lligand tiolat amb iodur d'etil.

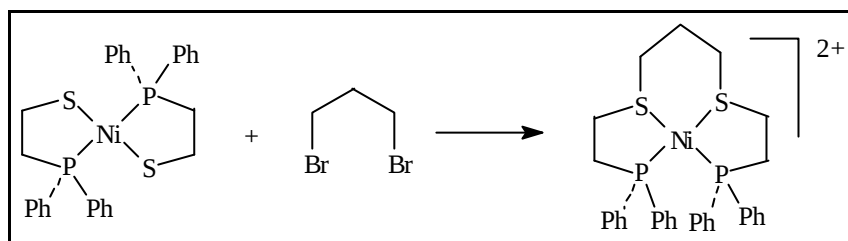


Figura 1.11: Reacció d'alquilació del lligand tiolat per donar un isòmer en cis.

D'altra banda, el *trans*-[Ni(SCH₂CH₂PPh₂)₂] reacciona amb [Mo(C₇H₈)(CO)₄] (C₇H₈ = norbornadiè) amb desplaçament del norbornadiè,⁴⁴ que és substituït com a lligand pels sofres del complex de níquel, el que fa adoptar novament la configuració *cis* als lligands P-S. (Figura 1.12)

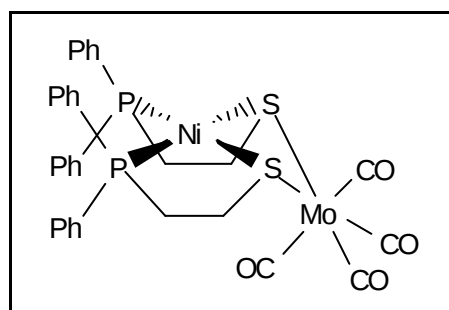


Figura 1.12: Geometria cis forçada per formació de ponts tiolat.

Una dada important que s'extreu de l'estructura cristal·lina és que el complex posiciona

els lligands fosfinotiolat totalment eclipsats. Aquests resultats fan suggerir als autors que la preferència *trans* als complexos $[\text{Ni}(\text{P-S})_2]$ és producte d'efectes més aviat electrònics, donat que és possible tenir els grups difenilfosfino totalment eclipsats sense que això causi variacions substancials a les distàncies Ni-P (veure Taula 1.4).

El lligand $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)^-$ és relativament làbil o mòbil, almenys en certs dissolvents, com van demostrar Marty i col·laboradors.⁴⁵ El complex *trans*- $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ reacciona amb perclorat de níquel(II) -es a dir, amb el catió hexaaquoníquel(II)- en diclorometà/acetona 1:1, per donar el catió dinuclear $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^+$, i no el catió trinuclear $[\text{Ni}_3\text{L}_4]^{2+}$, que s'observa, per exemple, amb lligands del tipus β -mercaptoamina no substituïts al nitrogen.⁴⁶ Això porta als autors a suggerir que, tot i que al catió dinuclear dos dels lligands adopten una configuració P-P *cis* (Figura 1.13), és l'impediment estèric el que evita la formació de l'espècie trinuclear ja que aquesta necessita de dos parells de lligands en configuració P-P *cis*.

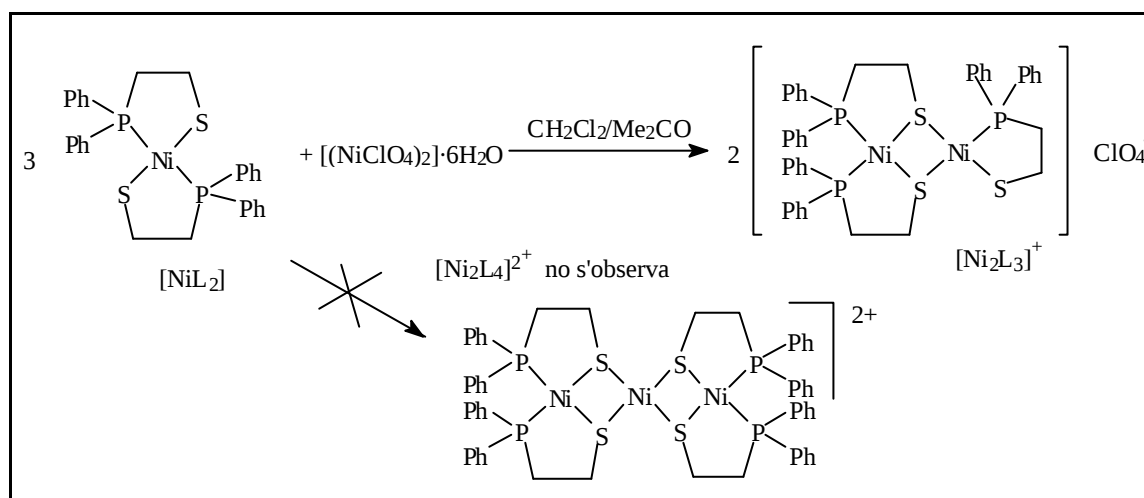


Figura 1.13: Reaccions que demostren la relativa mobilitat del lligand quelat $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)^-$.

La necessitat de reorganització dels lligands quelats per formar el catió dinuclear en aquesta reacció és també evident. Aquest comportament va portar a l'estudi de l'equilibri entre espècies Ni(II)/L . En presència de bromur de tetrabutilamoni, s'estableix un equilibri entre el catió Ni_2L_3^+ i el complex dinuclear $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{Br}_2$.

La natura de les espècies en solució és dependent del solvent, la qual cosa indica que la solvatació és el factor determinant, i que l'estabilitat relativa de les espècies dinuclears és

semblant.(Figura 1.14)

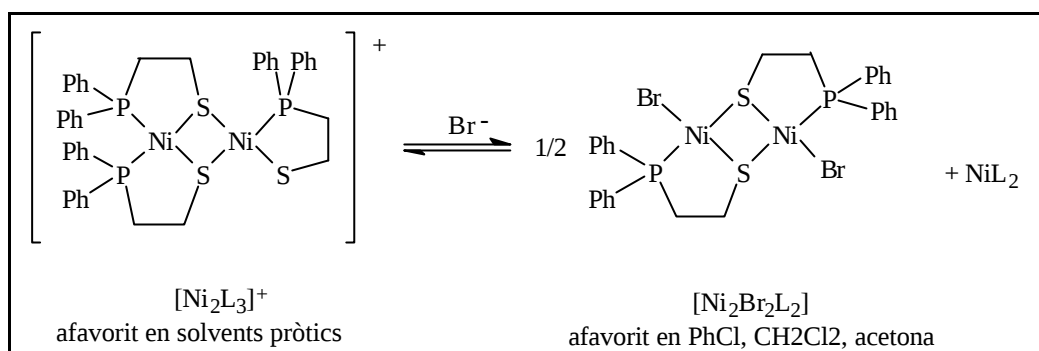


Figura 1.14: Equilibri entre el catió $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^+$ i el complex dinuclear $[\text{Ni}_2\text{Br}_2\text{L}_2]$.

A l'equilibri es troba també, de forma minoritària (10%) una espècie amb níquel pentacoordinats i un bromur pont $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Br})\text{L}_3]$ que, de fet, es pot considerar que prové de la coordinació de l'anió bromur al complex dinuclear catiónic.(Figura 1.15)

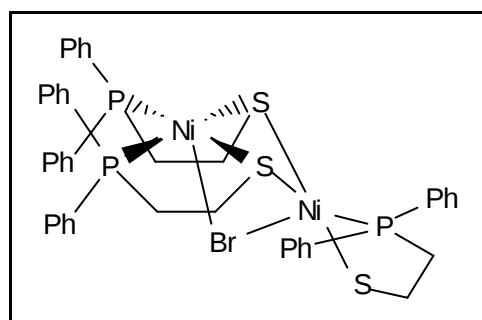


Figura 1.15: Espècie dinuclear amb Ni pentacoordinats.

Les estructures cristal·lines dels complexos dinuclears $\text{Ni}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{L} =$ difenilfosfinoetanotiolat) han estat determinades tan en el cas del bromo⁴⁷ com del cloro⁴⁸ complex (Figura 1.16).

En el cas del bromocomplex, el cristall va ser dels preparats per Schwartzenbach.³⁹ El clorocomplex va ser sintetitzat directament a partir del lligand (o bé la seva sal de tal·li) i el clorur de níquel. Les estructures dels bromo i cloro complexos són pràcticament iguals, contenen níquel amb coordinació planoquadrada, i un nucli Ni_2S_2 plegat sobre l'eix S-S, amb angles dièdrics molt tancats: $100.7(2)^\circ$ pel bromocomplex i $104.1(1)^\circ$ pel clorocomplex. Aquest angle dièdric fa que els níquel s'acostin substancialment, les distàncies Ni-Ni són curtes per ser

distàncies no-enllaçants: 2.695(2) Å pel bromocomplex i 2.681(1) Å pel clorocomplex, en aquest últim cas només 0.18 Å més llarga que al níquel metàl·lic. És de destacar que la posició pont és ocupada pel sofre del quelat i que els halògens romanen terminals.

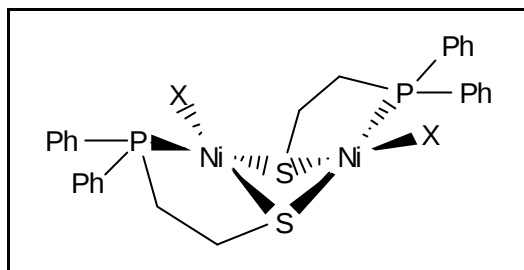


Figura 1.16: Estructura simplificada dels complexos $[Ni_2X_2L_2]$.

Les dades mètriques més importants són a la Taula 1.4. Es pot observar que les distàncies Ni-S(pont) en aquests complexos són més curtes que les distàncies Ni-S(terminal) als complexos $[NiL_2]$ (cosa poc usual), excepte en el cas del complex $[Ni(\mu-SCH_2CH_2PPh_2)_2Mo(CO)_4]$ on són més llargues.

En un treball encaminat a l'estudi de complexos que incorporen metalls de transició "pobres" en electrons i "rics" en electrons a la mateixa espècie, Stephan i White⁴⁹ han utilitzat el lligand $Ph_2P(CH_2)_3SH$ per preparar complexos mixtos de titani i níquel. La reacció del $[TiCp_2(S(CH_2)_3PPh_2)_2]$ amb $[Ni(cod)_2]$ dona, per desplaçament dels lligands ciclooctadiè, el compost dinuclear amb sofres pont i fòsfors coordinats a un níquel(0) tetraèdric (Figura 1.17). En condicions de voltametria cíclica, s'observen per aquest compost dues oxidacions reversibles d'un electró, que correspondrien als passos Ni(0)-Ni(I)-Ni(II); però en condicions sintètiques l'oxidació, tant química com electroquímica, produeix el dicatió trinuclear $[Ni_3L_4]^{2+}$, lineal i centrosimètric, amb configuració *cis*-P,P, on s'ha perdut el fragment que conté titani. La síntesi directa del complex mixt de Ni(II) també va fracassar, obtenint-se el mateix trinuclear. El dicatió heterodinuclear de titani i pal·ladi, però, sí que es va poder obtenir. Els autors suggereixen que el comportament diferencial de Ni(II) i Pd(II) és degut a que el pal·ladi és més tou que el níquel.

S'han determinat en aquest treball les estructures cristal·lines de tres compostos: $[Ni_3(\mu-S(CH_2)_3PPh_2)_4](BF_4)_2$, $[Ni(\mu-S(CH_2)_3PPh_2)_2(TiCp_2)]$ i $[TiCp_2(S(CH_2)_3PPh_2)_2Ni(CO)_2]$ (Taula 1.4). En el complex trinuclear de Ni(II) trobem els grups difenilfosfino en *cis*, sense que

això suposi aparentment un problema d'estabilitat, a diferència de les conclusions proposades anteriorment per Marty i col·laboradors per al lligand $(S(CH_2)PPh_2)^-$. En l'estructura d'aquest compost es pot observar que les distàncies entre el sofre i el níquel que forma part d'un anell quelat són més llargues que les distàncies sofre-níquel central (Figura 1.18). Això és interpretat pels autors com un efecte de l'influència *trans* del fòsfor. Aquest fet ve a recolzar l'ordre establert d'influència *trans*: més gran pel fòsfor (fosfina) que pel sofre (tiolat). Es curiós que amb el lligand 3-(difenilfosfino)propanotiol s'observi la formació del dicatió trinuclear amb tanta facilitat i en canvi, amb el 2-(difenilfosfino)etanotiol aquest producte no s'observi ni tan sols en les condicions de formació més favorables (*vide supra*).

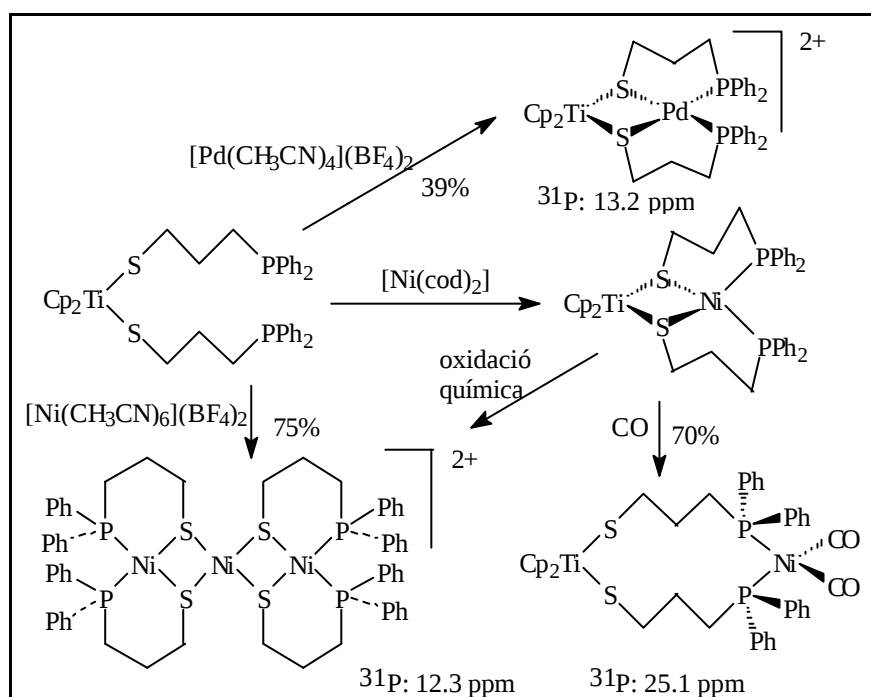


Figura 1.17: Exemples de reaccions amb $[TiCp_2(S(CH_2)_3PPh_2)_2]$ com a producte de partida.

La preparació de complexos metàl·lics amb fosfines quirals al fòsfor ha estat un tema d'interès recurrent, pràcticament des de que es coneixen els seus complexos i des que es va descobrir que la barrera d'inversió piramidal a les fosfines és un procés d'alta energia, que permet l'aïllament d'enantiòmers que no racemitzen fàcilment.

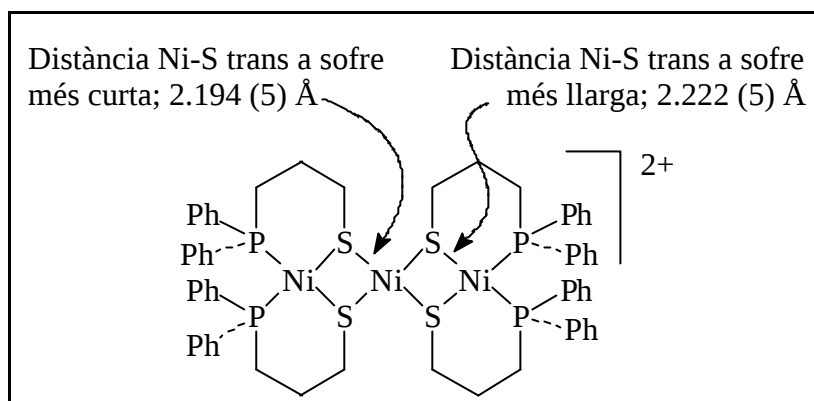


Figura 1.18: Les distàncies Ni-S reflexen la influència trans del fòsfor.

Dintre d'aquesta línia de treball, Wild i col·laboradors han estudiat els complexos amb el lligand 2-(fenilmetilfosfino)etanotiol, i han preparat complexos de níquel, pal·ladi i platí diastereòisomèrics amb el lligand racèmic;⁵⁰ posteriorment procedint a la resolució, no sense grans dificultats, dels enantiòmers en el cas d'alguns complexos de pal·ladi. Les estructures possibles dels complexos $[M(P^*-S)_2]$ s'han dibuixat a la Figura 1.19.

Com s'ha vist, els lligands d'aquest tipus formen amb els metalls divalents del grup 10, complexos planoquadrats que poden ser *cis* o *trans*. En aquest cas s'haurà de considerar la complicació afegida de l'asimetria al fòsfor.

El complex de níquel $[Ni(SCH_2CH_2PMePh)_2]$ s'obtingué a partir del lligand i el nitrat de níquel(II) hexahidratat. En principi s'observa exclusivament la formació del racèmic-*trans*, però en solució aquest s'isomeritza a una mescla 1:1 de racèmic-*trans* i meso-*trans*, amb $t_{1/2} = 12$ h. Una precipitació ràpida dona la mescla sòlida dels isòmers presents en solució amb la mateixa composició; ara bé, una cristal·lització lenta fa que el producte reverteixi al racèmic-*trans* pur.

En el cas del complex de pal·ladi, que s'obté a partir del $[Pd(MeCN)_4](NO_3)_2$ (amb un 86% de rendiment), s'observen les quatre possibilitats estructurals a la mescla de síntesi, és a dir: racèmic-*cis*, meso-*cis*, racèmic-*trans* i meso-*trans*, en proporcions 6:3:7:7. Aquest lligand dona una proporció *cis/trans* del 9:14, a diferència del 2-(difenilfosfino)etanotiol on s'observa només l'isòmer *trans*. El tractament de la mescla de reacció amb metanol permet separar el complex *cis* (insoluble) del *trans* (soluble).

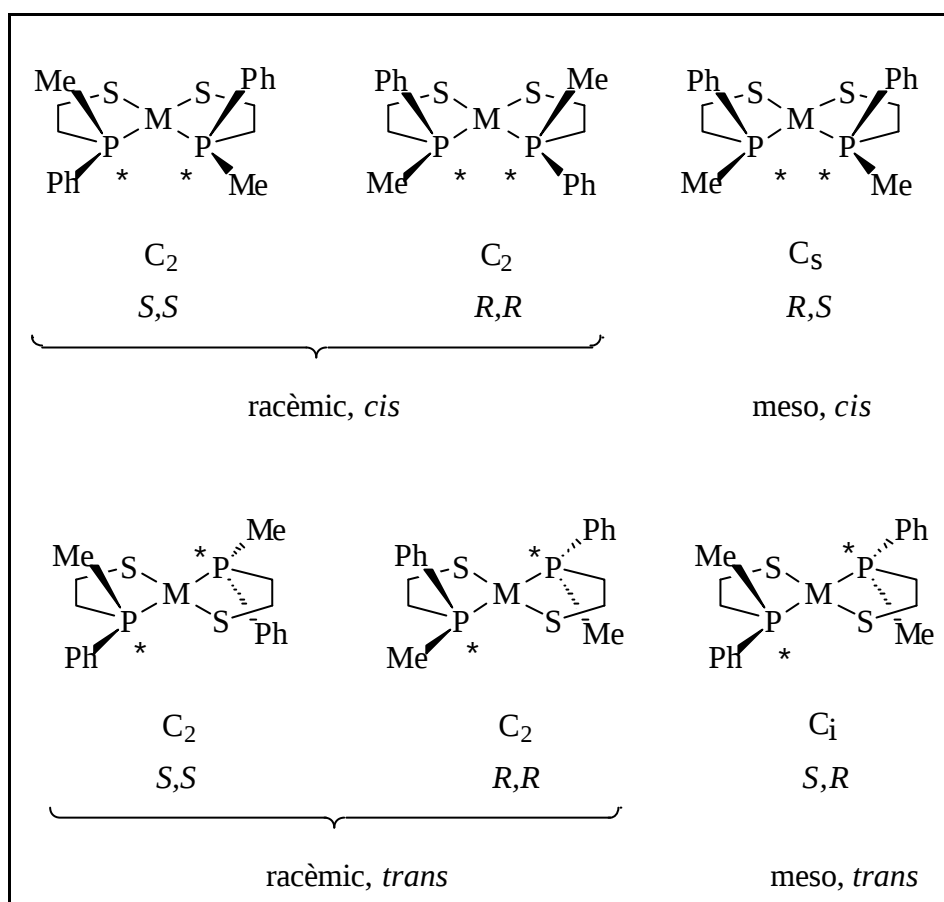


Figura 1.19: Estructures possibles dels complexos $[M(P^*-S)_2]$.

A partir del tetracloroplatinat potàssic s'obté el complex de platí amb un 45% de rendiment, després d'una recristal·lització amb etanol, en forma de racèmic-*cis*. Les aigües mares de recristal·lització contenen, però, meso-*cis* (40%) a més de racèmic-*cis* (60%). No s'observa l'isòmer *trans*.

L'ús del lligand quiral auxiliar obtingut de la orto metal·lació del (R)-(1-(dimetilamino)etil)naftalè, ha permès la separació dels corresponents complexos de pal·ladi diastereomèrics amb el 2-(metilfenilfosfino)etanotiol, per cristal·lització fraccionada (Figura 1.20); encara que un dels diastereoisòmers no es va poder aïllar per ser massa soluble.⁵¹

Un problema addicional és que no s'ha trobat cap mètode de separar el lligand de l'esfera de coordinació del pal·ladi. Es pot, però, alquilar el sofre per donar un complex de pal·ladi amb la fosfina quiral al fòsfor i el grup tioèter no enllaçat al metall; d'aquest últim compost se'n va determinar l'estructura cristal·lina.

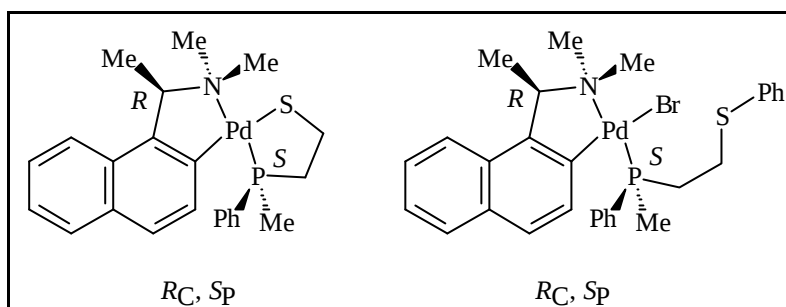


Figura 1.20: Estructura de complexos de pal·ladi amb el lligand 2-fenilmetilfosfinoetanotiolat, resolts òpticament.

El mateix lligand auxiliar quiral, (*R*)-1-(dimetilamino)etilnaftilenil, ha estat utilitzat per la preparació de la mescla diastereoisomèrica que es forma amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$, que conté un sofre piramidal asimètric en coordinar el metall.⁵²

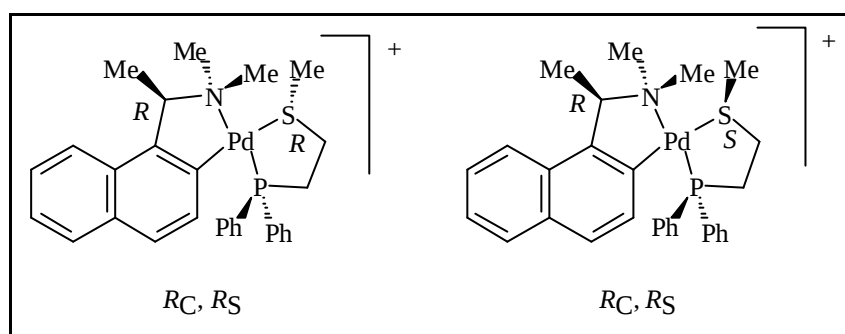


Figura 1.21: Estructura de complexos derivats dels de l'esquema anterior amb un sofre tioèter asimètric.

Aquests cations diastereoisomèrics cristal·litzen junts (se n'ha determinat l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X), per la qual cosa no s'han pogut separar per cristal·lització fraccionada amb el sistema de dissolvents emprat. La causa és, probablement, la petita mida del grup metil que constitueix l'única diferència entre els dos tipus de cations complexos.

Lligands del tipus fosfinoetanotiol, amb substituents diferents al fòsfor han estat emprats per preparar macrocicles S,P,S,P neutres (amb sofre tioèter) que contenen àtoms de fòsfor i de sofre quirals.⁵³

Més recentment s'ha descrit el lligand 2-(difenilfosfino)benzenotiol, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-SH}$, i també els lligands fosfinoditiol $\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SH})_2$ i fosfinotritiol $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SH})_3$.⁵⁴

Amb pal·ladi i platí, s'ha descrit⁵⁵ la preparació dels bisquelats $[M(Ph_2PC_6H_4-2-S)_2]$ als que s'assigna directament una estructura mononuclear (EM-FAB) en *trans*, recolzada, segons els autors, pels espectres de RMN de fòsfor-31 (Pd: 52.2 ppm, singlet; Pt literalment: “mostra un doblet a 53.5 i 45.2 ppm que correspon a una constant d’acoblament $^{31}P-^{195}Pt$ de 900 Hz” (!))(Figura 1.22). El resultat més interessant d'aquest article és la preparació del complex catiónic de Au(III), d^8 , planoquadrat, $[Au(Ph_2PC_6H_4-2-S)_2]^+$ del qual se n'ha determinat l'estructura cristal·lina.

Amb aquest lligand es coneixen les estructures dels bisquelats de pal·ladi⁵⁶ i, més recentment, de níquel.⁵⁷ Aquest darrer ha estat preparat mitjançant la reacció de Menshutkin, a partir d'un tioèter. Els compostos són planoquadrats de simetria *trans* (Figura 1.22).

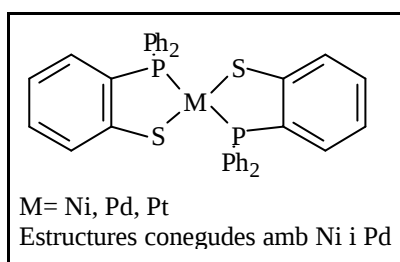


Figura 1.22: Complex bisquelat amb el lligand 2-(difenilfosfino)benzenotiolat.

Amb el lligand fosfinotiolat derivat del ferrocè (L, segons la Figura 1.23) s'han obtingut complexos dinuclears de pal·ladi i platí (Figura 1.23) i s'ha pogut determinar l'estructura del complex de pal·ladi amb $R=Cl$ i del complex catiónic amb $R=CN^tBu$.⁵⁸ La geometria al voltant dels àtoms de pal·ladi és planoquadrada distorsionada. L'anell format per Pd_2-S_2 és angular i els dos grups radicals $CH-CH_3$ enllaçats a sofre tenen una orientació *sin*. Per al platí suggereixen una geometria similar, malgrat que aquesta no s'ha pogut determinar per raigs-X.

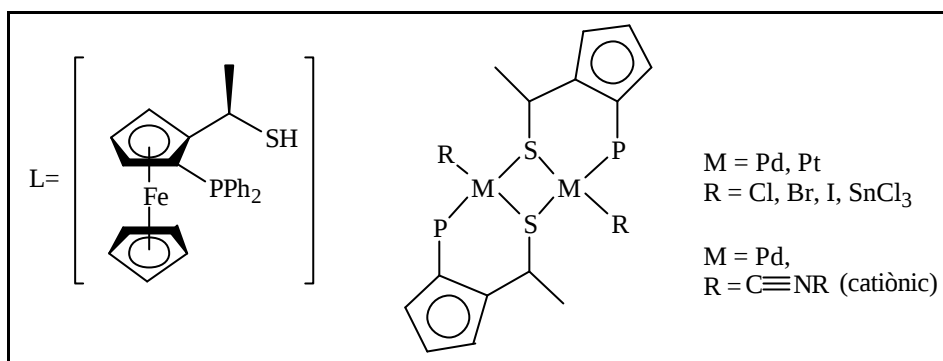


Figura 1.23: Geometria de complexos amb Pt i Pd amb un lligand fosfinotiolat derivat del ferrocè.

Recentment s'ha publicat l'estructura d'un complex dimèric de pal·ladi amb un lligand fosfinotiolat derivat del norbornè (**A**, segons la Figura 1.24).⁵⁹ També han sintetitzat el corresponent clorocomplex, malgrat que els autors no es defineixen entre les dues estructures **B** i **C** (Figura 1.24) que per aquest complex consideren possibles.

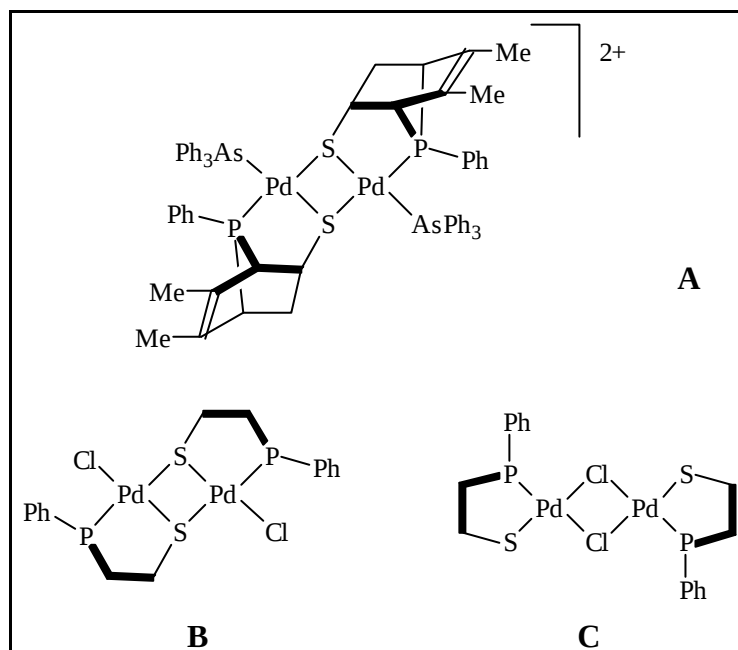


Figura 1.24: Estructures de complexos dinuclears de pal·ladi. B i C són estructures proposades per als anàlegs clorocomplexos on s'ha suprimit part del lligand per major claredat.

El lligand tridentat de la Figura 1.28 ha estat utilitzat amb diferents metalls, entre ells el

níquel, per preparar un complex dinuclear en el qual dos àtoms de sofre actuen de pont. Els autors proposen l'estructura de la Figura 1.25 malgrat que no descarten que la coordinació al voltant del níquel sigui superior a cinc.⁶⁰

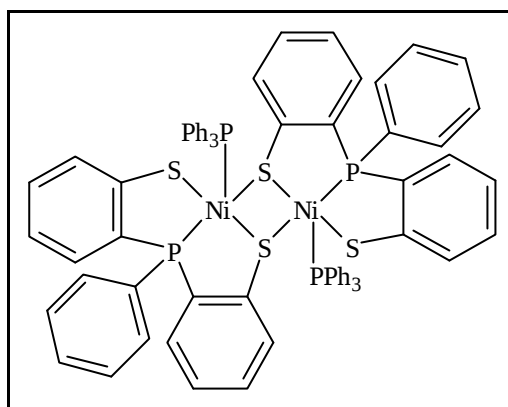


Figura 1.25: Estructura proposada per a un complex de níquel coordinat a un lligand fosfinotiolat tridentat.

Pel que fa referència a d'altres metalls de transició, també s'ha descrit una sèrie - limitada- de complexos amb lligands fosfinotiolat.

Amb rodi s'ha descrit la síntesi i estructura cristal·lina del complex catiònic $\text{Rh}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2^+$, amb dos lligands fosfinotioèter, Rh(I) d^8 planoquadrat, estructura *cis*-P,P i sofres piramidals en *anti*; del qual se n'ha determinat l'estructura cristal·lina.⁶¹ (Figura 1.26)

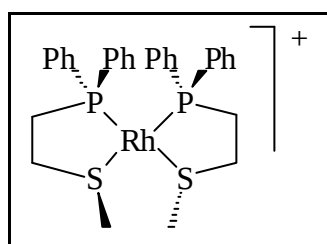


Figura 1.26: Estructura del complex $[\text{Rh}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$.

L'ús del complex de titani amb el lligand fosfinotiolat: $[\text{TiCP}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_2]$, no ha estat limitat al níquel i pal·ladi; es coneixen els complexos amb Rh(I)/Rh(0)⁶² i amb Cu(I).⁶³ El complex catiònic amb Rh(I), del qual s'ha determinat l'estructura cristal·lina, conté un rodi d^8

planoquadrat i és fluxional com evidencia el seu espectre de RMN dependent de la temperatura; aquesta fluxionalitat ha estat associada a l'equilibri conformacional *sin/anti* dels sofres piramidals, que és lent a l'escala de temps de la RMN. Aquest equilibri fa que els cicles quelats S-P se situïn respectivament al mateix costat o a costats oposats del pla de coordinació del rodi. El complex de Rh(0), d^9 , és paramagnètic i el seu espectre de ressonància d'espí electrònic mostra acoblament hiperfí amb el titani, el rodi i el fòsfor.

Amb rodi i iridi⁶⁴ s'han obtingut complexos mononuclears octaèdrics (M(III), d^6). S'han descrit els hidrurs d'iridi(III) $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_3\text{RS})_2]$ (R= H, SiMe₃) i els complexos homolèptics $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{HRS})_3]$ (R= H, SiMe₃). Del complex homolèptic d'iridi se n'ha determinat l'estructura cristal·lina. També s'ha determinat l'estructura cristal·lina del *trans*- $[\text{IrCl}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{PMePh}_2)_2]$. Amb rodi (I), d^8 , s'han preparat els compostos dinuclears de coordinació planoquadrada, $[\text{Rh}_2(\text{P-S})_2(\text{CO})_2]$ (P-S= $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S}$, $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{S}$).⁶⁵ (Figura 1.27)

Tanmateix, ha estat determinada l'estructura del complex dinuclear de rodi amb el lligand 2-(difenilfosfino)benzenotiol. Els complexos amb els corresponents tioèters són mononuclears: $\text{Rh}(\text{CO})(\text{P-S})\text{X}$ (X= Cl, I); s'ha demostrat que aquests complexos catalitzen la reacció de carbonilació del metanol en presència de MeI, d'una forma més eficient que el catalitzador clàssic, $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$.

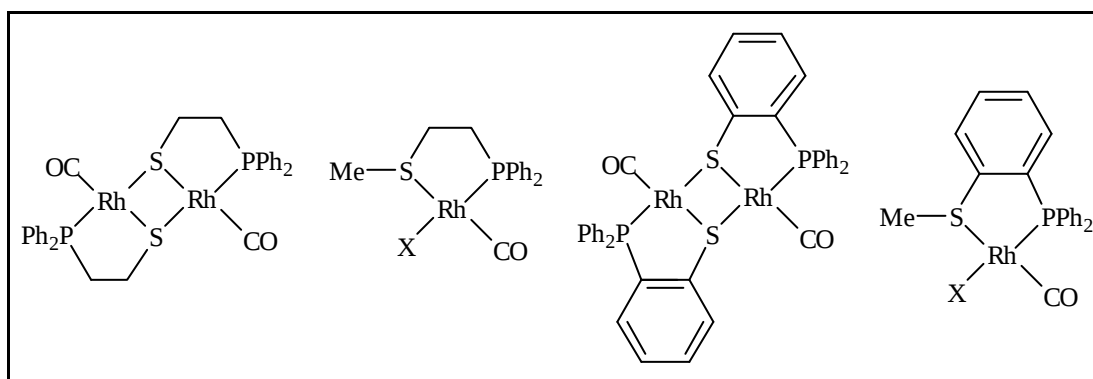


Figura 1.27: Estructures de complexos de rodi amb lligands fosfinotiolat i fosfinotioèter.

Lligands derivats del 2-(difenilfosfino)benzenotiol han estat utilitzats per sintetitzar complexos amb reni.⁶⁶ Amb lligands tri i tetradentats anàlegs (Figura 1.28) s'han obtingut

complexos amb Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir i Ni.⁶⁰

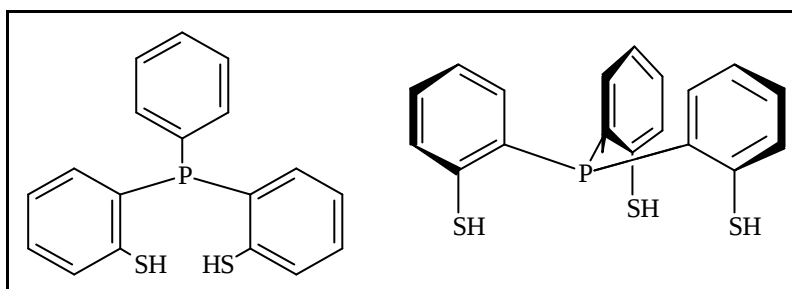


Figura 1.28: Lligands fosfinotiolats tri i tetradentats assajats amb diferents metalls de transició.

Complexos d'iridi(I)/(III) amb el lligand 2-(difenilfosfino)etanotiol, preparats a partir del complex de Vaska, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, van ser descrits al 1984.⁶⁷ També es va determinar l'estructura cristal·lina del catió $[\text{IrH}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S})(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH})(\text{CO})]^+$ (Figura 1.29).

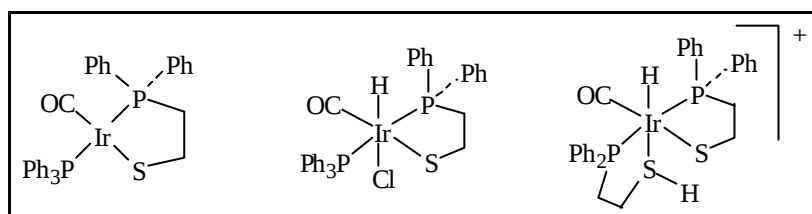


Figura 1.29: Estructures de complexos de rodi amb lligands fosfinotiolat i fosfinotioèter.

Amb ruteni s'ha obtingut el complex homolèptic de Ru(III) octaèdric, $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ i s'han estudiat els processos d'oxidació que tenen lloc al sofre.⁶⁸

Es coneixen complexos amb ferro, tecneci, reni, molibdè i crom amb lligands P-S, essent generalment el 2-(difenilfosfino)etanotiol el lligand utilitzat.⁶⁹

És de destacar la preparació de lligands P-S quirals que contenen el fragment ferrocenil i els seus complexos metàl·lics (que inclouen Pd i Rh) per Togni i col·laboradors.⁷⁰ Recentment s'han preparat complexos amb elements dels grups principals gal·li i indi del tipus $[\text{M}(\text{Pr}_2)(\text{XCHRCH}_2\text{EPh}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).⁷¹

Els lligands P-S actuen com a quelats, i els autors emfatitzen l'estabilització d'aquests complexos degut precisament a aquest efecte quelat. Una aportació interessant d'aquest treball

es la preparació del lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SH}$, que s'obté a partir de l'atac del difenilfosfur de liti sobre el sulfur de propilè en THF, amb un 67% de rendiment. Els autors fan una anàlisi detallada de l'espectre dels protons de l'anell quelat al complex de gal·li $[\text{Ga}(i\text{-Pr}_2)(\text{SCHMeCH}_2\text{PPh}_2)]$. (Figura 1.30)

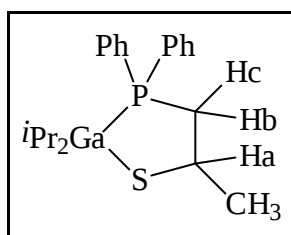


Figura 1.30: Estructura del complex de gal·li.

1.3 Complexos de metalls del grup 10 amb lligands aminotiolat.

En comparació als fosfinotiolats, els aminotiolats contenen un grup amina que no és acceptor- π i que s'ha de considerar un lligand més pobre que el fòsfor, especialment pels metalls de transició més tous. Això justifica que encara que els aminotols, com a lligands bifuncionals, poden actuar i actuen com a lligands quelats, es coneixen molts exemples on el grup amina no coordina el metall; especialment en presència d'altres lligands (halògens, fosfines,...). Sovint es formen compostos amb pont tiolat enlloc de quelats.

Es coneixen els compostos mononuclears hexacoordinats, de geometria octaèdrica, amb la 2-mercaptopiridina $[\text{Ni}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$,⁷² i $[\text{Ni}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{bipy})]$,⁷³ dels quals se n'ha determinat l'estructura cristal·lina. Als anys seixanta ja van ser descrits⁷⁴ complexos de níquel(II) amb la 2-mercapto-etilamina, el complex homolèptic $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ i el catió $[\text{Ni}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4]^{2+}$.⁴⁶ Aquests primers treballs assignaren una estructura planoquadrada en *cis* pels complexos mononuclears d'aquest lligand amb níquel(II) i pal·ladi(II). En base a estudis d'infraroig llunyà també va ser proposat que els complexos $[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$), tenien estructura *cis* i que en canvi el $\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ era *trans*.⁷⁵ Però treballs posteriors, incloent la determinació de l'estructura cristal·lina dels complexos de níquel $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$,⁷⁶ i $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ (Figura 1.31),⁷⁷ demostraren que la geometria és *trans*.

L'estructura del dicatíon trinuclear $[\text{Ni}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4]^{2+}$ també ha estat determinada per difracció de raigs-X (Figura 1.31), i és anàloga a la del complex amb el lligand 2-(difenilfosfino)-propanotiol (*vide supra*), conté níquels amb coordinació planoquadrada, ponts tiolat i el níquel central es troba també a un centre d'inversió.⁷⁸ La comparació de les estructures dels complexos trinuclears catiónics de níquel amb el fosfinotiol i l'aminotiol mostra que amb el fosfinotiol tenim una distància $\text{Ni}-\text{S}(\text{quelat}) > \text{Ni}-\text{S}(\text{extern})$, i en canvi amb l'aminotiol la situació és a la inversa: $\text{Ni}-\text{S}(\text{quelat}) < \text{Ni}-\text{S}(\text{extern})$.⁷⁹ Això suggereix una ordenació de la

influència *trans* N<S<P amb el níquel, consistent amb resultats de tipus espectroscòpic obtinguts per platí, comentats anteriorment.³⁵

Altres complexos catònics homolèptics amb lligands aminotiol quelat són el $[\text{Pd}_3(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_9\text{NH})_4]^{2+}$,^{80,81} d'estructura trinuclear anàloga a la del complex de níquel, amb anells quelats de sis àtoms; i la del catió hexanuclear de platí $[\text{Pt}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]^{4+}$ on tots els lligands actuen com a quelats i tots els sofre com a ponts, formant un cicle. Aquesta estructura ha estat resolta per difracció de raigs-X.⁸²

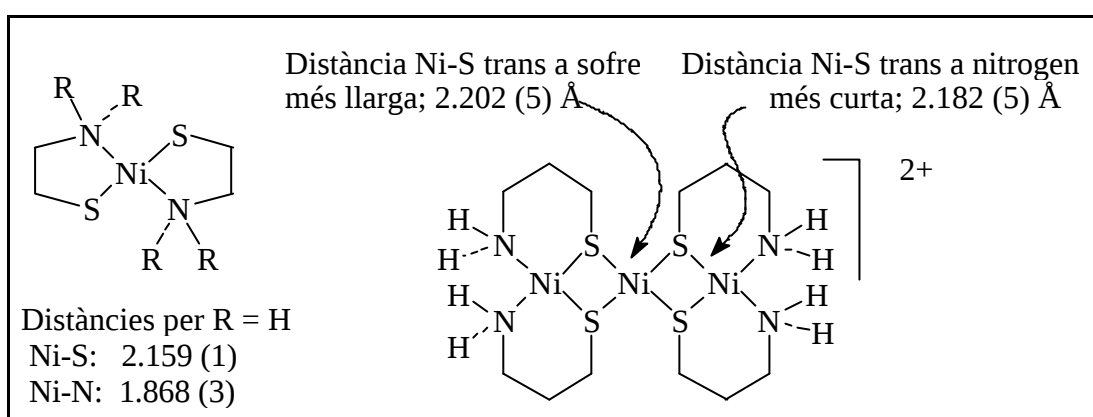


Figura 1.31: Diferents distàncies per complexos Ni-aminotiolat.

Amb aminotols quelats i halurs es coneixen els complexos dinuclears amb pont tiolat $[\text{Pd}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2]$,²⁹ $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SC}_8\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Cl}_2]$ ⁸³ i $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_2\text{Br}_2]$,⁸⁴ tots ells amb coordinació planoquadrada (Figura 1.32).

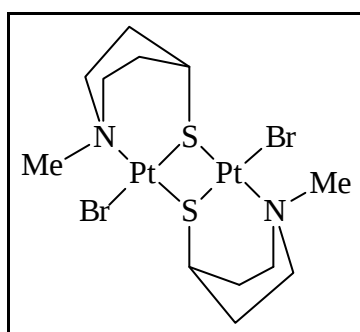


Figura 1.32: Exemple de complex dinuclear de platí amb pont aminotiolat.

Com exemples de complexos amb mercaptoamines on el grup amina no coordina, tenim els polinuclears de níquel $[\text{Ni}_6(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}_2)_{12}]^{12+}$,⁸⁵ i $[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]$ ⁸⁶ que

contenen ponts tiolat, amb coordinació planoquadrada MS_4 pel metall, i estructura cíclica (toroidal). En el primer cas el grup amina està protonat, i el lligand actua com una molècula globalment neutre (zwitterió), la polaritat dels grups amini donen al catió complex unes característiques (per exemple, de solubilitat) diferenciencials.

Potser el principal interès dels complexos amb lligands aminotiolat és el del seu estudi com a models de coordinació, estructurals i de reactivitat, de molècules d'interès biològic, d'entre les quals destaca la cisteïna (i els pèptids que la contenen). La interacció de la cisteïna i derivats amb els ions del bloc d, tant des d'un punt de vista d'equilibris en solució com de la síntesi de complexos i la seva caracterització estructural, ha estat objecte d'estudi durant molts anys,⁸⁷ però dissortadament, la complexitat del lligand que en una cadena carbonada molt curta té tres grups funcionals susceptibles de coordinar els metalls, ha fet que els resultats siguin molt pobres, en termes d'establir tipus estructurals i de reactivitat concrets i precisos.

Directament rellevants per a aquest treball són els estudis de Jensen i col·laboradors. Aquests autors han preparat i caracteritzat estructuralment una sèrie de complexos de cisteïna i *N*-acetilcisteïna, caracteritzats per RMN de protó, carboni-13 i fòsfor-31 (Figura 1.33).⁸⁸

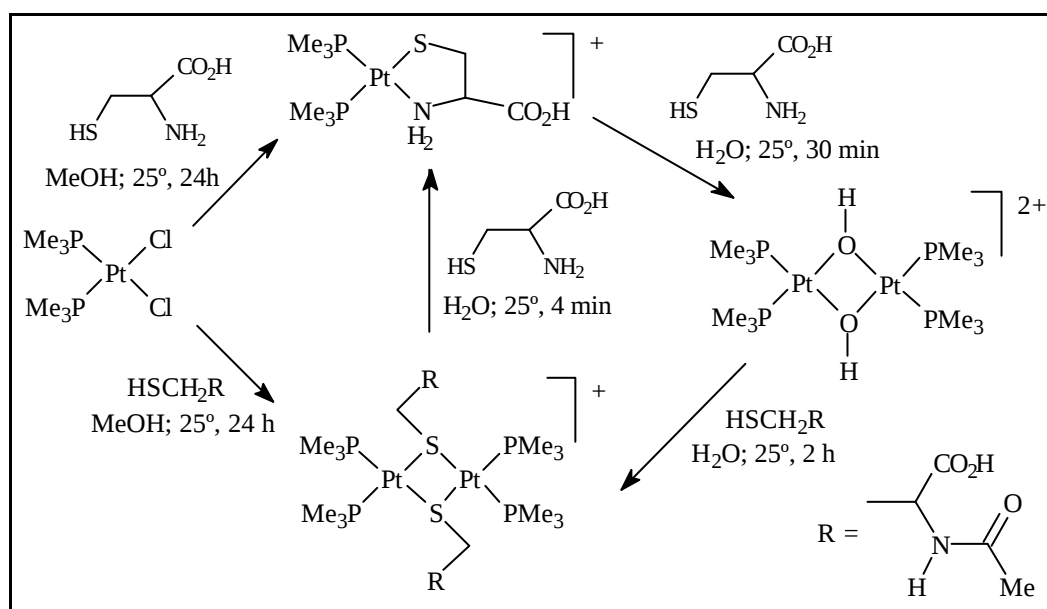


Figura 1.33: Formació d'aminotiolats de Pt (II).

Aquests autors estudien la interacció del Pt(II) amb els residus cisteïna en sistemes biològics, la utilització de compostos de Pt(II) com a fàrmacs i el control de la seva

nefrotoxicitat. És de destacar l'ús de la cisteïna amb el grup carboxílic lliure, sense protegir, que en cap cas coordina el metall.

Tots els complexos contenen el fragment *cis*-Pt(PMe₃)₂, que és presumiblement el responsable de l'estabilització d'aquests complexos impedit la seva polimerització *via* la formació de polímers o oligòmers polinuclears. Tanmateix, varies preparacions es realitzen en medi àcid, que aparentment no desplaça el lligand cisteïna (per protonació del grup tiol o amina), obtenint-se en tots els casos rendiments molt alts.

L'estructura del complex dinuclear de Pt(II), bipyridina i *N*-acetilcisteïna (en forma de dianió), ha estat determinada per difracció de raigs-X (Figura 1.34).⁸⁹

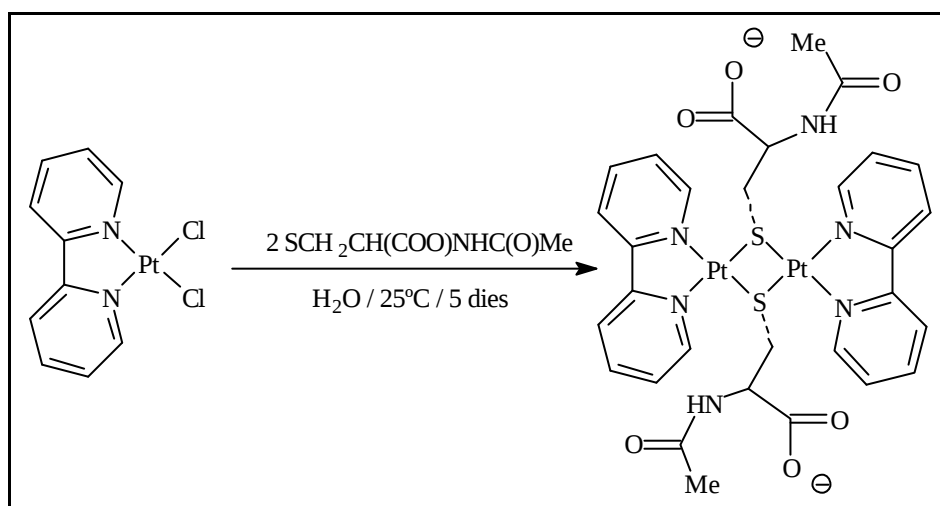


Figura 1.34: Estructura del complex dinuclear de Pt(II) amb dos lligands aniònics *N*-acetilcisteïna.

El mateix producte de partida ha estat utilitzat per preparar compostos d'estructures semblants a les de la Figura 1.34, on el tiol pont pot ser derivat de l'àcid mercaptopropanoic, 2-aminoetanotiol o cisteïna.⁹⁰ En aquestes reaccions, el control del pH permet obtenir productes de diferents nuclearitats. Així, a pH = 7.0 s'obtenen els productes dinuclears abans esmentats. A pH més bàsic (11.0) s'obtenen espècies mononuclears quan s'utilitza 2-aminoetanotiol o cisteïna. Aquests darrers productes també es poden obtenir mitjançant la reacció de metàtesi del compost dinuclear amb els esmentats tiols també a pH = 11.0 (Figura 1.35)

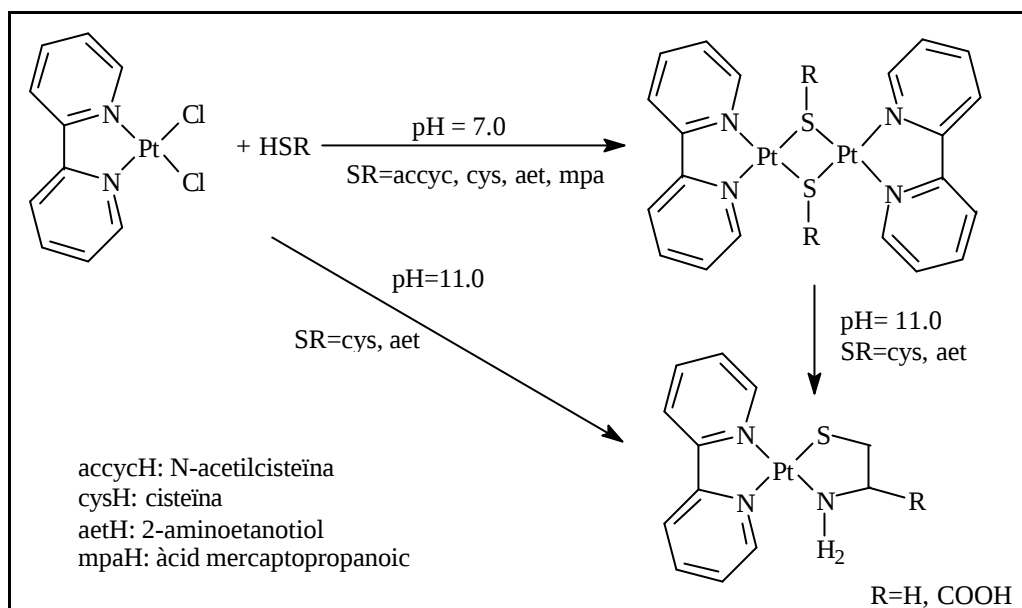


Figura 1.35: Reaccions assajades amb diferents lligands aminotiolat amb Pt.

1.4 Reacció d'hidroformilació

1.4.1 Desenvolupament històric de la síntesi oxo

La reacció d'hidroformilació consisteix en l'addició de monòxid de carboni i hidrogen a una olefina, per a produir els aldehids amb un carboni addicional (Figura 1.36).

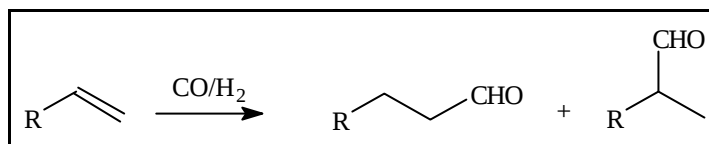


Figura 1.36; Reacció d'hidroformilació

Aquesta reacció es coneix des de fa més de cinquanta anys i és per això que existeix un volum important d'informació, tant en llibres⁹¹ com en revistes recents.⁹²

Fou precisament O. Roelen l'any 1938 qui va descobrir aquesta reacció en fer passar una mescla d'etilè i gas de síntesi a 150° C i una pressió de 100 bars a través d'una superfície que contenia un catalitzador basat en cobalt.⁹³ A més, va detectar, aïllar i caracteritzar petites quantitats de propanal i dietil cetona. Malgrat aquests treballs, no va ser fins després d'uns anys que es van reconèixer els principis i l'aplicabilitat de les reaccions catalitzades per carbonils metàl·lics i que es va comprovar la naturalesa homogènia de la reacció catalítica.⁹⁴

Degut a que de la reacció s'obtenia, a més del propanal, dietil cetona, es va assumir de bon principi que els productes obtinguts eren oxo compostos. Per aquest motiu la reacció es va anomenar síntesi oxo. L'actual expressió, hidroformilació, va ser introduïda amb posterioritat per H. Adkins el 1948.⁹⁵

En els primers vint anys després del seu descobriment, la reacció d'hidroformilació va guanyar poca importància malgrat la versatilitat química dels aldehids com a precursors redox-anfòters per a diverses classes de compostos. A finals dels 50, l'evolució de dos factors va fer créixer la importància d'aquesta reacció. D'una banda, el desenvolupament de la indústria

petroquímica, que va proveir el mercat d'olefines econòmiques que provenien del petroli. El segon factor va ser l'expansió del mercat del PVC i de les indústries de detergents. Fins avui, aquests sectors s'han mantingut com els consumidors més significatius dels productes derivats del procés oxo aplicat principalment al propilè. Els aldehids sintetitzats via hidroformilació són el punt de partida cap a un gran nombre de productes d'interès industrial (Figura 1.37).

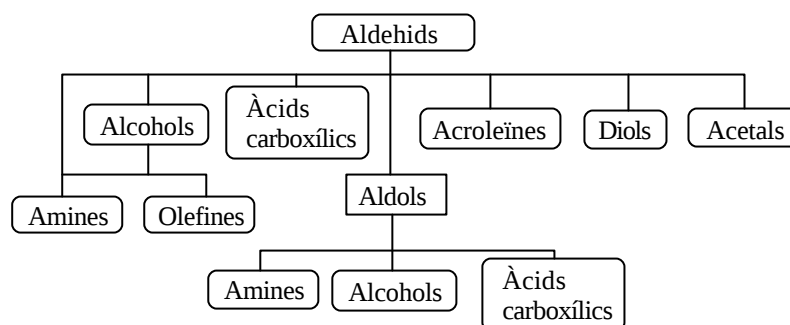


Figura 1.37: Ventall de compostos accessibles via hidroformilació.

La primera generació de processos d' hidroformilació (per exemple, de les indústries BASF, ICI, Kuhlmann, Rurchemie) es basaven exclusivament en hidrur-carbonils de cobalt com a catalitzadors. Les condicions de la reacció eren dràstiques com a conseqüència de la naturalesa d'aquests complexos: la pressió estava entre 200 i 350 bars per evitar la descomposició del catalitzador que comportaria la formació de cobalt metàl·lic. Segons la pressió i la concentració de catalitzador la temperatura oscil·lava entre els 150 i 180°C per què fossin suficientment actius.

Els diferents processos industrials eren força similars pel que fa a les condicions de reacció i es diferenciaven bàsicament en el mètode de recuperació i reciclatge del catalitzador.⁹⁶ Es van desenvolupar diferents mètodes que donaven força bons rendiments i que anaven prenent cada cop més capacitat i importància. A la Taula 1.5 i a la Taula 1.6 es poden veure com a exemple dos dels processos de primera generació.

De totes formes, les necessitats de millorar la reacció eren clares. Suavitzar les condicions de reacció, incrementar la selectivitat en els productes lineals i reduir la síntesi de productes no desitjats com els formiats van esdevenir els principals objectius.

Taula 1.5: Dades típiques d'un procés BASF.⁹⁷

Paràmetre	Rang	Unitat
Temperatura	120-160	°C
Pressió	270-300	bar
relació CO:H ₂	1:1	
Substrat	1-octè	
Concentració de cobalt	0.4-0.7	% en pes respecte substrat
Composició final		% en pes
- n-octè	8-12	
- Aldehids C ₉	70-75 ^a	
- Alcohols C ₉	6-10	
- Productes lleugers	3-5	
- Productes pesants	4-6 ^b	

a) 68-72% n-nonanal. b) S'inclouen els formiats

Taula 1.6: Dades típiques d'un procés Exxon⁹⁸.

Paràmetre	Rang	Unitat
Temperatura	175	°C
Pressió	290-300	bar
relació CO:H ₂	1:1.16	
Substrat	trímer del propilè	
Concentració de cobalt	0.3	% en pes respecte substrat
Composició final		% en pes
- Aldehids C ₁₀	72-74	
- Productes lleugers	11-13	
- Productes pesants	13-17	

Un progrés significatiu va ser desenvolupat pels investigadors de Shell a principis dels anys 60. El descobriment que les fosfines (i arsines) eren capaces de substituir el monòxid de carboni com a lligands donors d'electrons va ser una fita important en les reaccions de carbonilació catalitzades per carbonils metàl·lics. Aquests lligands permetien un ampli ventall de possibilitats al permetre sintetitzar catalitzadors a mida només modificant les propietats electròniques i estèriques del lligand fosforat.

La modificació d'un lligand varia notablement la naturalesa dels complexos metàl·lics i això permet una reducció de la pressió necessària de monòxid de carboni. El procés Shell, l'únic que feia servir un catalitzador de cobalt i fosfina es pot considerar com el pas final en el desenvolupament dels processos de primera generació (Veure la Taula 1.7). Aquest procés

eliminava la producció de formiats i produïa fins a un 80% de selectivitat en els productes lineals, si bé, la gran capacitat d'hidrogenació del propi sistema catalític proporcionava els productes d'hydroformilació ja reduïts a alcohols.

Taula 1.7: Dades típiques d'un procés Shell.⁹⁹

Paràmetre	Rang	Unitat
Temperatura	150-190	°C
Pressió	40-80	bar
relació CO:H ₂	1:2	
Substrat	olefines C ₇ -C ₁₄	
Concentració de cobalt	0.5-1.0	% en pes respecte substrat
Relació cobalt/fosfina	1:1-3	
Composició final		% en pes
- Alcohols	>80 ^{a, b}	
a) La presència de petites quantitats d'aigua afavoreix la formació d'alcohols enlloc d'aldehids ¹⁰⁰ i suprimeix la generació de formiats. ¹⁰¹		
b) La relació n/iso augmentava fins un 85-90% de linealitat.		

A partir d'aquest moment els nous processos desenvolupats es consideren ja com a processos de segona generació. Aquests processos de segona generació combinen els avantatges de la modificació de la coordinació al voltant del metall mitjançant fosfines amb el canvi del centre metàl·lic de cobalt per rodi. D'aquesta forma, els carbonils de rodi eren més reactius que els de cobalt en les mateixes condicions de reacció (pressió de 200 bars), però produïen una menor selectivitat en l'aldehid lineal (n/iso≈1).¹⁰² Posteriorment es va descobrir que l'addició de grans excessos de fosfina a carbonils de rodi generava sistemes catalítics molt més reactius a baixes pressions que els anàlegs de cobalt, produint una alta selectivitat en l'aldehid lineal (n/iso≈15).¹⁰²

Taula 1.8: Dades típiques del procés de reciclatge líquid de la UCC.¹⁰³

Paràmetre	Rang	Unitat
Temperatura	85-90	°C
Pressió	18	bar
relació CO/H ₂	1-1.07	
Substrat	Propilè	
Concentració de rodi	240-270	ppm
PPh ₃	11-12	% en pes
Conversió del propè	85-89	% en pes

Malgrat que el desenvolupament dels catalitzadors de rodi amb fosfines es va realitzar ràpidament als laboratoris de recerca, va haver de passar prop d'una dècada fins que es va presentar el primer procés industrial, el 1974. Es tractava d'una planta de butiraldehid que la companyia Celanese Corporation tenia a Texas i que operava satisfactòriament.¹⁰⁴ Va seguir-lo la companyia Union Carbide el 1976 (Taula 1.8) i la Mitsubishi Kasei el 1978.¹⁰² Els anys següents es va succeir una política agressiva de concessions que va canviar dràsticament el panorama de la hidroformilació del propilè. El procés oxo de baixa pressió va liderar ràpidament aquest camp a conseqüència dels avantatges que comportava. A més, els productes es podien separar mitjançant una destil·lació i el catalitzador es podia tornar a utilitzar.

En comparació amb la tecnologia del cobalt, es van establir considerables avanços amb els processos de segona generació, en especial pel que respecta al material emprat en la construcció de plantes i a la utilització de l'energia. Malgrat això, a principis dels anys 80 es va iniciar una evolució cap a la tercera generació de processos. Els canvis es centren més en els aspectes tècnics de procés que no pas en el sistema catalític, que continua essent un sistema de rodi modificat per fosfines. La idea bàsica consisteix en utilitzar una fosfina soluble en aigua com a lligand i forçar que la reacció d'hidroformilació esdevingui en la fase aquosa. Aquesta reacció bifàsica però homogènia presenta diferents avantatges respecte els processos d'una fase i des d'aleshores s'està estudiant aquest sistema (Taula 1.9). El procés Ruhrchemie/Rhône-Poulenc realitza la síntesi oxo en un sistema de dues fases amb catalitzadors solubles en aigua i actualment la seva capacitat de síntesi ultrapassa les 300.000 tones per any¹⁰⁵.

Taula 1.9: Dades típiques d'un procés Ruhrchemie/Rhône-Poulenc.¹⁰⁶

Paràmetre	Rang	Unitat
Temperatura	110-130	°C
Pressió	40-60	bar
relació CO/H ₂	0.98-1.03	
Substrat	Propilè	
Relació Rodi/fosfina	1:50 ^a	
Composició final		% en pes
Isobutanal	4-8	
n-Butanal	91-95	
Isobutanol	<0.1	
n-Butanol	0.5	
Formats	Traces	
Productes pesants	0.2-0.8	

a) La relació rodi/fosfina influencia notablement la relació n/iso. Per aquest valor, la relació n/iso és de 95:5.¹⁰⁷

La reacció d'hidroformilació té actualment una capacitat de producció que supera els sis milions de tones per any.^{91a} La majoria dels productes sintetitzats d'aquesta forma la constitueixen els plastificants en la indústria de polímers. La indústria de detergents és l'altre gran consumidor de productes d'hidroformilació.

Malgrat no tenir un gran volum de producció, la hidroformilació d'estructures especials és l'objectiu de gran nombre de laboratoris de recerca. La síntesi de productes d'alt valor afegit està adquirint gran importància i és d'esperar que en un futur rebi molta més atenció.

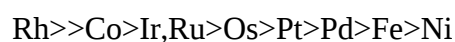
1.4.2 Catalitzadors

1.4.2.1 El centre metàl·lic

Un gran nombre de complexos han estat utilitzats com a catalitzadors de la reacció d'hidroformilació. Aquests catalitzadors consisteixen típicament en un àtom d'un metall de transició (M) que permeti la formació d'un hidrur carbonil metàl·lic. Opcionalment aquests complexos es poden modificar mitjançant lligands (L). La composició general podria ser $H_xM_y(CO)_zL_n$.

Els catalitzadors s'anomenen no modificats quan no contenen altres lligands que no siguin carbonil o hidrur, mentre que quan en contenen d'altres s'anomenen modificats.

La recerca actual en hidroformilació es basa fonamentalment en quatre metalls de transició: cobalt, rodi, platí i ruteni.¹⁰⁸ L'activitat dels catalitzadors monometàl·lics no modificats segueix l'ordre generalment acceptat que es representa següidament:



on els quatre metalls més estudiats, Co, Rh, Pt i Ru, apareixen entre els sis metalls de transició que demostren ser més actius en la reacció d'hidroformilació. Les plantes industrials que actualment treballen amb el procés oxo, però, utilitzen quasi exclusivament catalitzadors de rodi o de cobalt.¹⁰⁹

Els catalitzadors de platí i de ruteni tenen un interès principalment acadèmic i no han estat massa investigats des del punt de vista industrial. Els catalitzadors de platí modificats mitjançant clorur d'estany (II) com a cocatalitzador (SnCl_2), i difosfines quirals, han adquirit una importància significativa en el camp de la hidroformilació asimètrica, qüestió de la que se'n torna a parlar més endavant.

Els catalitzadors bi- i polimetàl·lics han estat estudiats exhaustivament. Recentment s'han aportat resultats interessants en el camp dels catalitzadors bimetàl·lics.^{110,111,112} Per exemple els complexos representats a la Figura 1.38 han estat proposats com les espècies actives en la reacció d'hidroformilació de l'1-hexè.

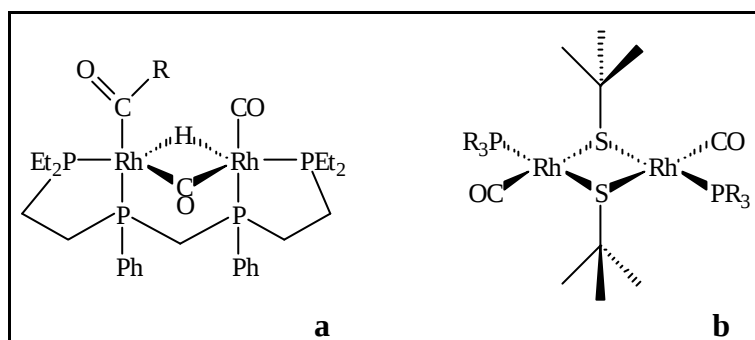


Figura 1.38: Exemples de catalitzadors bimetàl·lics.

En ambdues espècies s'ha postulat que existeix un efecte cooperatiu entre els dos centres. Amb el complex **a** s'han publicat altes activitats i selectivitats en la hidroformilació de l'1-hexè (n: iso = 96:4).¹¹⁰ Amb complexos del tipus $\text{Rh}_2(m\text{-SL})_2(\text{CO})_2\text{PR}_3$ ($\text{L} = \text{tBu}$, Ph i $\text{R} = \text{OMe}$, OPh , Ph) (per exemple, $\text{L} = \text{tBu}$ en **b**, segons la Figura 1.38) s'han format exclusivament aldehids en la reacció oxo. No s'han observat ni alcohols ni productes de condensació.¹¹³ Nombroses publicacions han mostrat que en condicions d'hidroformilació els clusters es degraden fins donar espècies bimetàl·liques, a vegades reversiblement,¹¹⁴ el que permet la reacció oxo.¹¹⁵ Amb algunes excepcions, els catalitzadors polimetàl·lics no demostren avantatges significatius pel que es refereix a la reacció d'hidroformilació.¹¹⁶

1.4.2.2 El lligand

Els únics lligands utilitzats en les plantes industrials d'hidroformilació són les fosfines del tipus PR_3 ($R=Ph$, Cy , $n-C_4H_9$, radical d'una fosfina sulfonada), òxid de trifenilfosfina i en algun cas, fosfits, $P(OR)_3$.⁹¹ Els lligands que contenen nitrogen com les amines, amides o isonitrils donen lloc generalment a sistemes catalítics poc actius.

1.4.2.2.1 Fosfines i difosfines

Diferents estudis sobre la capacitat de diferents lligands han demostrat la superioritat de les fosfines com a lligands en la reacció d'hidroformilació.^{117, 96}

Les fosfines i la seva química de coordinació han estat estudiades en gran detall amb la intenció de predir els resultats de selectivitat de la reacció en funció de l'estructura i les propietats de les fosfines.¹¹⁸ L'angle de con Q i el paràmetre electrònic χ van ser introduïts per C.A. Tolman per classificar els lligands fosfina pel que respecta a la seva demanda estèrica i capacitat coordinativa.¹¹⁹ Recentment s'ha publicat una revisió sobre enllaços i energies de lligands de fòsfor (III) amb metalls de transició.¹²⁰ Per a difosfines quelatants C.P. Casey va desenvolupar l'anomenat "angle de mossegada" (bite angle), basat en càlculs de mecànica molecular.¹²¹ En alguns casos ha estat possible predir la relació n/iso a partir d'aquestes propietats. Malgrat això, són relativament pocs els estudis que tractin la relació entre l'estructura de les fosfines i la seva influència en el cicle catalític.^{122,123,124}

Aproximadament unes 250 publicacions i patents apareixen anualment en l'àrea de la hidroformilació, la majoria de les quals contenen estructures de noves fosfines i difosfines i descriuen els resultats catalítics que se'n deriven. Els més rellevats es descriuen a continuació.

L'any 1987 la companyia Mitsubishi Kasei va construir una planta capaç de produir 30.000 tones per any d'isononanol a partir de la hidroformilació d'octens.¹⁰² L'espècie catalítica es basa en un catalitzador de rodi modificat amb òxid de trifenilfosfina. Aquest complex s'estabilitza després de la reacció oxo mitjançant l'addició de PPh_3 , el que n'evita la descomposició durant la destil·lació del producte. De la reacció es forma un residu d'alt punt d'ebullició que conté el complex de rodi amb PPh_3 juntament amb l'excés d'òxid de trifenilfosfina. Aquest residu es reoxida per donar el catalitzador de rodi amb òxid de

trifenilfosfina i es torna a utilitzar. No es coneix cap altre fosfinòxid que s'hagi utilitzat com a lligand en una reacció a escala industrial.

La utilització de fosfols i fosfonorbornadiè (Figura 1.39) va ser introduïda per D. Neibecker i R. Reau.¹²⁵ L'activitat i la selectivitat son independents de la relació fosfina-rodí. La relació n:iso aconseguida en la hidroformilació de l'1-hexè és similar a l'aconseguida amb PPh_3 . Les activitats, però, són cinc vegades més grans.

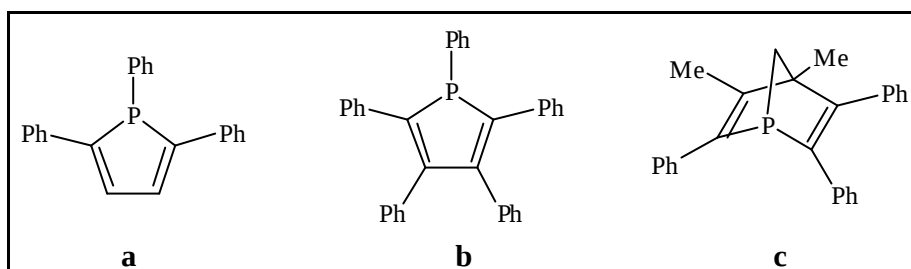


Figura 1.39: Fosfols i fosfonorbornadiè

La companyia Eastman Kodak ha desenvolupat sistemes catalítics basats en rodí amb difosfines com la NAPHOS,¹²⁶ la BISBI i la PHENAP (Figura 1.40) que mostren una considerable activitat i una gran regioselectivitat en la hidroformilació de l'1-hexè.¹²⁷ (Taula 1.10).

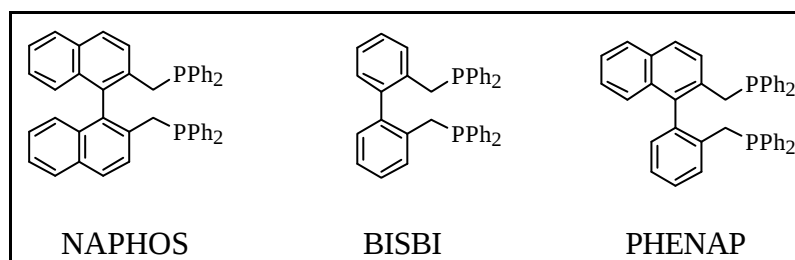


Figura 1.40: Fosfines NAPHOS; BISBI i PHENAP.

Taula 1.10. Taula comparativa de la hidroformilació de l'1-hexè.

Fosfina	Relació P:Rh	Activitat ^a	Selectivitat
PPh_3	124:1	4.27	70:30
BISBI	4.8:1	2.63	96:4
NAPHOS	5:1	2.66	95:5

Hidroformilació de l'1-hexè a $T=125^{\circ}\text{C}$ i 260 psi CO/H_2 .
 a : Activitat = $[\text{Kg (heptanal)} \cdot \text{g}^{-1} (\text{Rh}) \cdot \text{h}^{-1}]$.

La mateixa Eastman Kodak i la companyia Hoechst, de forma independent, han sintetitzat les fosfines de la Figura 1.41. La primera de les fosfines mitjançant la modificació d'un catalitzador de rodi produeix en la hidroformilació de l'1-octè una relació n :iso=98:2. La segona, en la hidroformilació del propilè amb rodi, van aconseguir la formació quasi exclusiva de l' n -butanal (n :iso = 99.6:0.4) amb rendiments molt elevats.

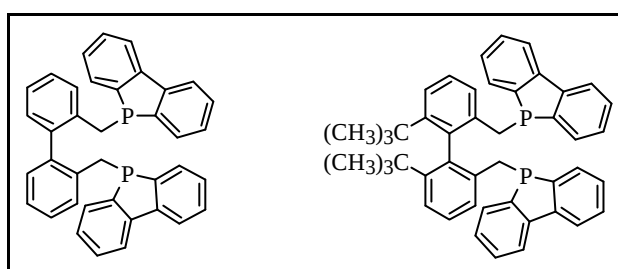


Figura 1.41: Fosfines sintetitzades per Eastman Kodak i Hoechst.

Alguns resultats interessants sobre la reacció d'hydroformilació catalitzada amb rodi i platí i amb $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ com a lligand han estat recollits per Van Leeuwen i col·laboradors.^{128,129} No cal afegir un promotor o modificador com el SnCl_2 per formar un catalitzador actiu basat en platí. Amb catalitzadors com el de la Figura 1.42 es van hidroformilar heptens per donar octanals amb un 90% de linealitat.

Malgrat això, la hidrogenació era considerable i s'obtenien també alcohols C_8 a més d'heptà. Amb la utilització d'etilè, els compostos amb $\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_5$ i $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ (segons la Figura 1.42) van ser aïllats i caracteritzats. Sense addició de fosfina, l'etilè produïa principalment 3-pentanona sota condicions d'hydroformilació.

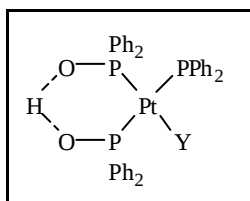


Figura 1.42: Catalitzador de platí amb $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ com a lligand.

L'ús de fosfines polidentades en la síntesi oxo és limitada ja que mostren activitats i regioselectivitats molt menors que els lligands monodentats.¹³⁰ És per aquest motiu que les fosfines polidentades no han contribuït massa en el progrés de la reacció d'hidroformilació. Hi ha però, una excepció. Amb la utilització del lligand fosfina $\text{CH}_2\{\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2\}_2$ s'han publicat altes activitats i selectivitats (Figura 1.38a).¹¹⁰

1.4.2.2.2 Fosfits

Amb la utilització de fosfits (fórmula general $(\text{RO})_3\text{P}$) com a lligands en la reacció d'hidroformilació catalitzada amb rodi s'han aconseguit recentment considerables progressos. Catalitzadors de rodi amb fosfits com els de la Figura 1.43 han mostrat altes activitats especialment en la hidroformilació d'olefines de cadena llarga.^{131,132}

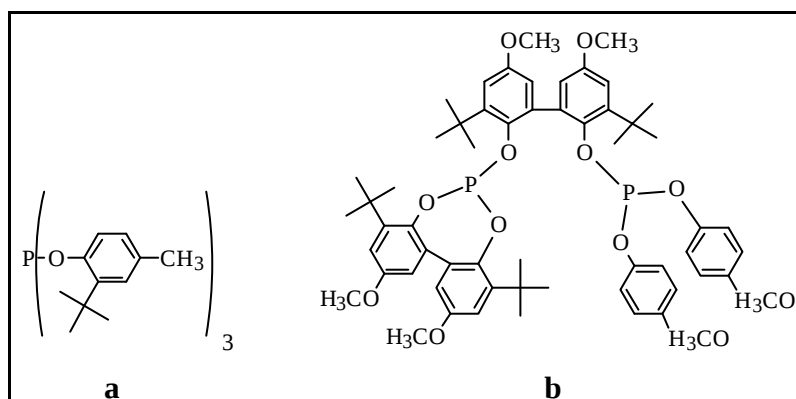


Figura 1.43: Exemples de fosfits utilitzats amb rodi

Olefines poc actives com 2,2-dialquil-1-alkens han estat hidroformilades amb millors conversions que les aconseguides amb un catalitzador de rodi modificat amb PPh_3 . S'han publicat activitats de $15.000 \text{ mol (aldehyd)} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Rh}) \cdot \text{h}^{-1}$ a 90°C i 10-30 bar.¹³¹ També s'han convertit 1-alkens amb encara millors conversions (activitats de $160.000 \text{ mol (aldehyd)} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Rh}) \cdot \text{h}^{-1}$). Amb aquestes conversions, la reacció resulta limitada per la transferència de massa. La manca de CO dissolt en fase líquida comporta la formació d'espècies insaturades de rodi que isomeritzen ràpidament l'olefina. És per aquesta raó que la relació n:iso és petita (20-30 % de producte lineal).

La companyia BASF ha publicat la hidroformilació de metil-3-pentècarboxilat amb $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ i el fosfit de la Figura 1.43b com a lligand. En aquest cas, es forma metil-5-formalvalerat amb un 72% de selectivitat.¹³³

1.4.2.2.3 Fosfines solubles en aigua

La síntesi de fosfines solubles en aigua és ara per ara una de les àrees més actives en el camp de la recerca sobre hidroformilació. La idea d'utilitzar complexos de rodi solubles en aigua per a la reacció d'hidroformilació^{134,135} va ser aplicada i comercialitzada per Ruhrchemie AG per a la hidroformilació del propilè¹³⁶. La introducció dels catalitzadors homogenis bifàsics representa un dels desenvolupaments més importants en la química de la hidroformilació dels darrers quinze anys. Aquesta tècnica utilitza un catalitzador homogeni dissolt en aigua com a 'fase mòbil'. Mitjançant una simple separació de fases (decantació) es poden aïllar el catalitzador i els reactius dels productes just després de la reacció i aproximadament a la mateixa temperatura.^{91a}

Les fosfines se solubilitzen en aigua normalment mitjançant la introducció d'un substituent altament polar, com ara $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ o $-\text{NH}_2$ (o les seves sals).^{135,137,138} Si es varien el tipus i el nombre de substituents i si s'escull la naturalesa de la fase aquosa es pot obtenir la relació desitjada entre hidrofòbia i hidrofília.

Recentment Herrmann i col·laboradors han desenvolupat un nou i eficient mètode per a sulfonar fosfines sense oxidar l'àtom de fòsfor.¹³⁹ L'agent sulfonant, H_2SO_4^+ es forma en un medi molt acídic que s'aconsegueix mitjançant l'addició d'àcid bòric a àcid sulfúric concentrat. L'àtom de fòsfor es protegeix de l'oxidació mitjançant protonació. Això permet aplicar temperatures superiors a 60°C en la sulfonació. Per exemple es poden sulfonar les vuit posicions de la NAPHOS per obtenir la BINAS-8 (Figura 1.44a) amb un rendiment del 91%. La trifenilfosfina sulfonada en dues de les seves posicions (Figura 1.44b) es pot sintetitzar amb temps curts de reacció i temperatures més altes. No es formen ni la monosubstituïda ni la trisubstituïda. D'aquesta mateixa forma es pot trisulfonar la tri-*o*-tolilfosfina (Figura 1.44c) i la tris-*o*-metoxifosfina (Figura 1.44d).

Amb la intenció d'estudiar la influència de l'autoassociació de lligands solubles en aigua durant la reacció catalítica, Hanson va sintetitzar les fosfines actives en superfície de la Figura 1.45 i els complexos derivats.^{140, 141} La fosfina de la Figura 1.45b forma agregats en solucions aquoses salines, mentre que la trifenilfosfina trisulfonada no mostra evidència d'agregació a una mida uniforme.

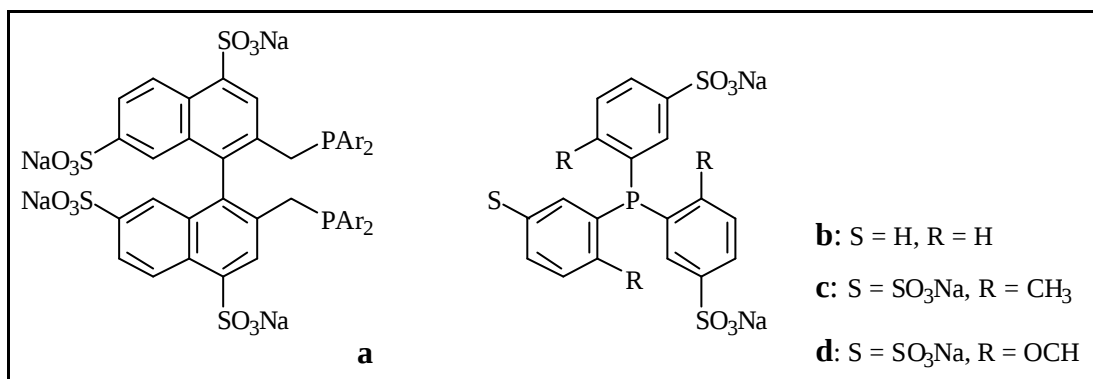


Figura 1.44: Fosfines sulfonades basades en la NAPHOS i la PPh₃.

Les estructures canvien llurs mides segons la concentració de sal. Les espècies que s'agreguen formen espècies amb rodi que es mostren molt més actives en la hidroformilació de l'1-octè que la trifenilfosfina trisulfonada.¹⁴¹

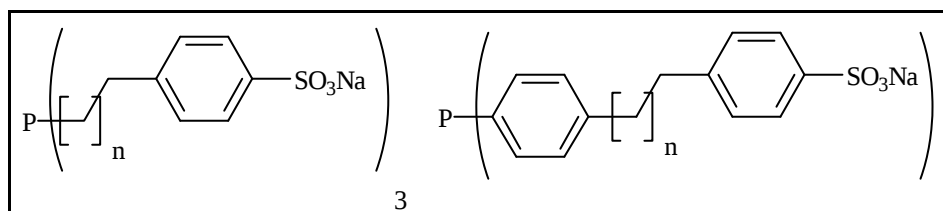


Figura 1.45: Fosfines de superfície activa.

1.4.2.3 Lligands P-N

Recentment, els lligands que contenen un nitrogen i una fosfina són objecte d'atenció. Shell ha patentat una aplicació que utilitza fosfoamines del tipus Ph₂P(CH₂)_xNMe₂ (x=1, 2) per a la hidroformilació, amb catalitzador de rodi, d'alcohol al·lílic.¹⁴² A temperatures i pressions moderades l'alcohol al·lílic ha estat convertit amb alt rendiment (12000 mol(aldehid).g⁻¹(Rh).h⁻¹)

a 4-hidroxibutanal i 2-metil-3-hidroxipropanal amb una linealitat total del 69%. La selectivitat vers els productes d'hydroformilació és molt alta ($> 98\%$), el que indica una mínima isomerització de l'alcohol al·lílic a propanal. Amb $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NMe}_2$, els rendiments són menors però la selectivitat es manté en comparació amb $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$. L'addició de PPh_3 al catalitzador incrementa lleugerament la regioselectivitat (72 % de linealitat). Un assaig comparatiu amb PPh_3 com a lligand va donar rendiments propers a 2.000 mol (aldehid) / g (Rh) · h, el que mostra la influència positiva del lligand P-N en la velocitat de reacció.

Un efecte interessant en la hidroformilació de l'estirè amb $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NMe}_2$ ha estat descrit per I. Amer¹⁴³. El catalitzador rodi/ $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NMe}_2$ ha mostrat un 59% de conversió amb una relació n/iso 94:6, mentre que el corresponent òxid de fosfina, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ha mostrat conversions del 100 % i selectivitats de 91:9 en les mateixes condicions. Els sorprenents resultats van ser reproduïts per altres autors¹⁴⁴. Queda encara per veure si altres lligands bidentats mixtes (P-N, P-O i P-S) sigui amb un àtom de fòsfor oxidat o no, podran donar explicació a aquests resultats en un futur.

1.4.2.4 Substrats

Una de les virtuts de la reacció d'hydroformilació rau en la seva aplicabilitat en un ampli ventall de substrats. A escala de laboratori es poden hidroformilar una gran quantitat d'enllaços carboni-carboni insaturats, i també enllaços dobles carboni-heteroàtom. Els rendiments varien segons el catalitzador i les condicions de reacció. Malgrat això, els substrats que industrialment han estat utilitzats són 1-olefines com ara el propè, butè, octè/nonè i alguns alquens funcionalitzats.

A més dels productes obtinguts a gran escala, hi ha un gran nombre de compostos d'alt interès que es poden obtenir via hidroformilació. D'entre aquests es poden destacar la síntesi del glutamat monosòdic^{145,146} a partir de l'acrilonitril, la síntesi del 1,4-butanodiol a partir de l'alcohol al·lílic^{147,148}, o la de precursors de vitamina A a partir de 1,2-diatetoxi-3-butè¹⁴⁹ o bé 1,4-diacetoxi-2-butè.¹⁵⁰

1.4.3 Hidroformilació asimètrica.

Mitjançant la hidroformilació asimètrica es pot accedir a un gran nombre de molècules quirals que són valuosos precursors de productes farmacèutics i agroquímics. El mercat potencial per productes quirals sintètics en brut està estimat en més de dos-cents mil milions de dòlars americans¹⁵¹ a principis del segle 21. Per poder obtenir compostos purs cal combinar una alta regioselectivitat amb una alta enantioselectivitat. El producte desitjat en la hidroformilació d'una olefina terminal és el compost ramificat que té un carboni asimètric, segons la Figura 1.46.

La situació actual de la hidroformilació asimètrica ha estat revisada per Botteghi i altres.¹⁵² La variant asimètrica de la síntesi oxo va ser aplicada per primer cop el 1972 per investigadors a Itàlia i Japó i per la BASF a Alemanya.¹⁵³ Des d'aleshores s'han assolit importants progressos. Durant molts anys s'ha considerat que el platí és el millor metall per a la reacció d'hidroformilació asimètrica.

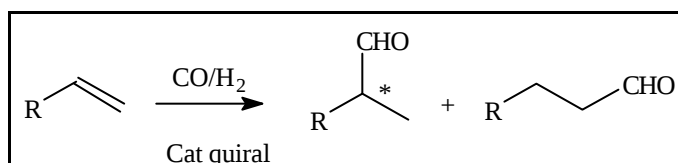


Figura 1.46: Reacció d'hidroformilació en una olefina proquiral terminal.

Amb la intenció d'aconseguir una alta activitat i de millorar la relació n/iso, els complexos de platí-fosfina s'han utilitzat conjuntament amb àcids de Lewis com el SnCl_4 ¹⁵⁴ o el SnF_2 .¹⁵⁵ També han estat descrits catalitzadors de platí sense estany¹⁵⁶ i modificats amb $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.¹⁵⁷ El paper del diclorur d'estany com a cocatalitzador en la promoció de l'inserció de l'olefina en un sol pas, la inserció de CO i la hidrogenòlisi del complex acil ha estat estudiat en detall.¹⁵⁸ Recentment s'ha formulat un mecanisme aniònic per a la reacció d'hidroformilació catalitzada amb Pt-difosfina.¹⁵⁹ A part amb catalitzadors de Pt s'han obtingut enantioselectivitats molt altes (>96% ee) amb difosfines quirals quelatants.¹⁶⁰ Malgrat aquests grans valors d'ee els catalitzadors de platí acostumen a tenir poca regioselectivitat vers el producte ramificat, conjuntament amb l'aparició sovint de subproductes d'isomerització i d'hidrogenació. A més s'ha observat una gran dependència de l'enantioselectivitat amb la temperatura.¹⁶¹

El 1993 Takaya^{162,163} i Union Carbide¹⁶⁴ van anunciar una millora en la selectivitat de la reacció utilitzant catalitzadors de rodi amb lligands tipus fosfina-fosfit i difosfit, respectivament. Aquest fet ha obert via a noves investigacions en hidroformilació asimètrica. Els resultats són esperançadors i la recerca està concentrada en la síntesi de lligands estructurals relacionats. Altres lligands, com ara del tipus P-N mostren altes selectivitats. F. Faraone i col·laboradors han descrit la formació de l'isòmer ramificat, exclusivament i amb una conversió del 100% en la hidroformilació del vinilnaftalè amb rodi i lligands d'aquest tipus.¹⁶⁵

1.5 Reacció d'hidrosililació

1.5.1 Generalitats i aplicacions

El terme hidrosililació descriu una reacció d'addició d'un hidrur de silici a un enllaç múltiple, principalment carboni-carboni, carboni-oxigen i carboni nitrogen d'acord amb la Figura 1.47.

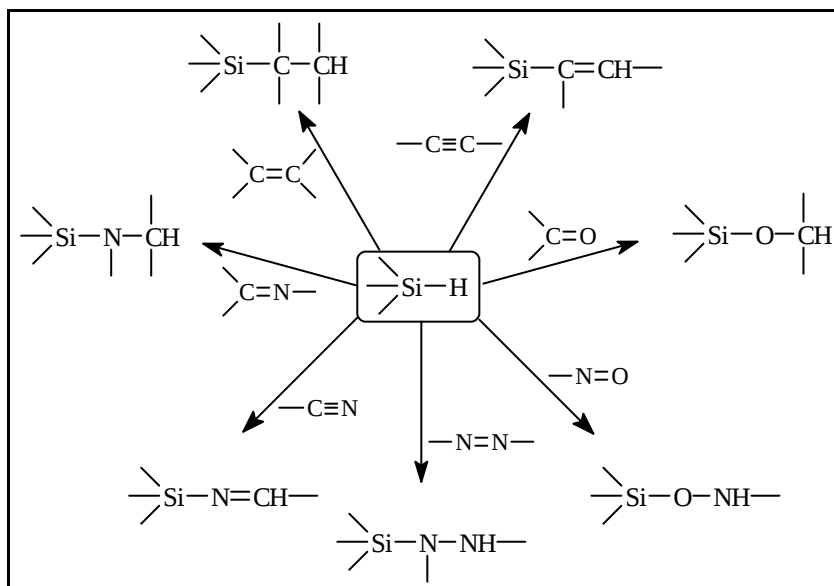


Figura 1.47: Aplicabilitat de la reacció d'hidrosililació.

La reacció va ser descoberta per L.H. Sommer¹⁶⁶ l'any 1947 i és un dels mètodes més elegants i fonamentals, tant a escala de laboratori com industrial per a la síntesi de compostos organometàl·lics de silici que són interessants des del punt de vista de la síntesi orgànica. Malgrat que la reacció pot tenir lloc mitjançant un mecanisme radicalari generat en la mescla de reacció, la majoria dels catalitzadors (amines terciàries, àcids de Lewis com sals metàl·liques, metalls suportats i, predominantment, complexos de metalls de transició) presenten processos que es descriuen millor com a mecanismes heterolítics.^{167,168,169} El catalitzador més comú i conegut és l'àcid hexacloroplatínic. L'any 1975¹⁷⁰ J.L. Speier (Dow Corning) va mostrar-lo com un efectiu precursor de catalitzador homogeni per a tots els processos d'hidrosililació. A.J. Chalk i

J.F. Harrod van publicar per primer cop l'any 1965¹⁷¹ la generalització qualitativa de la reacció d'hidrosililació catalítica d'olefines amb metalls de transició.

L'addició catalítica de silans substituïts a olefines té lloc predominantment d'acord amb la regla anti-Markovnikov, el que dóna com a resultat alquilsilans amb grups silil terminals. Sota determinades condicions (per exemple amb un catalitzador complex de pal·ladi o níquel)¹⁶⁹ aquest producte ve acompanyat per un α -adducte, és a dir, que conté un grup silil intern.

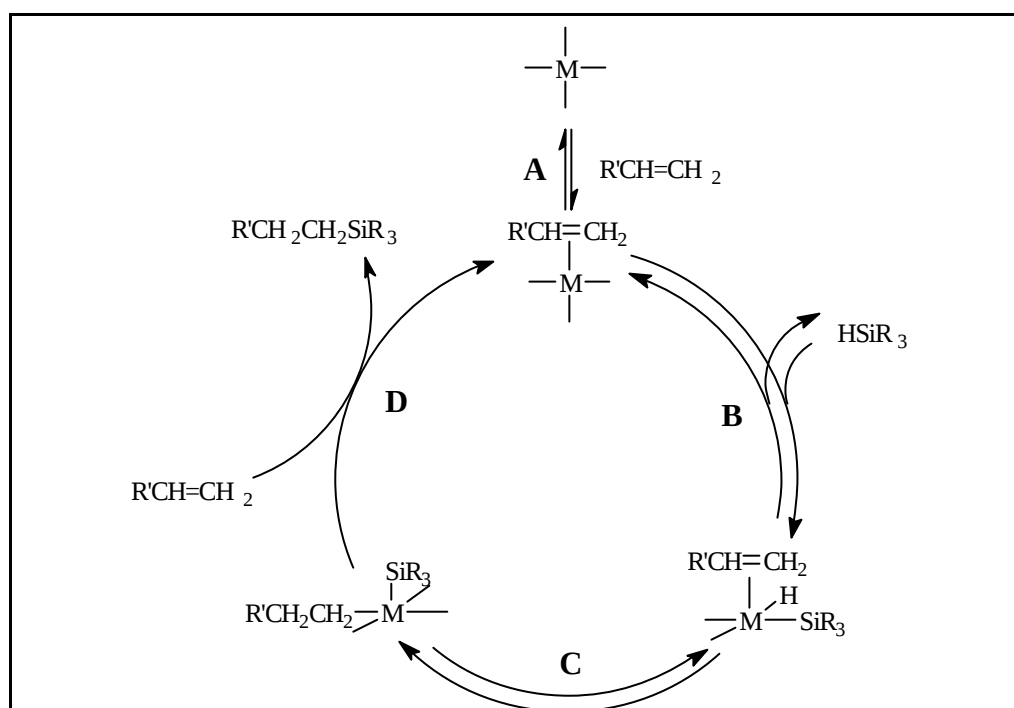


Figura 1.48: Cicle catalític general en la hidrosililació d'una olefina.

Per a la reacció d'hidrosililació, es proposa un mecanisme general (Figura 1.48) que implica les següents etapes:¹⁶⁸

- (1) activació del complex inicial durant el període d'inducció que porta a la formació d'un intermedi clau que és l'iniciador del cicle catalític de la reacció;
- (2) coordinació de l'olefina al centre metàl·lic (pas A en la Figura 1.48);
- (3) addició oxidativa del silà al centre metàl·lic (pas B, Figura 1.48);
- (4) inserció *cis* de l'olefina (reordenació σ - π) en l'enllaç M-H (o migració de l'hidrur en l'alquè, pas C);
- (5) eliminació reductiva del producte i regeneració de l'espècie activa (en excés de substrat

olefínic) (pas **D**).

Malgrat que aquest cicle catalític general implica la inserció de l'olefina en l'enllaç M-H, algunes noves teories postulen que la inserció de l'olefina en l'enllaç M-Si i una posterior eliminació reductiva d'un enllaç C-H¹⁷² (Figura 1.49, equacions **A** i **B**)

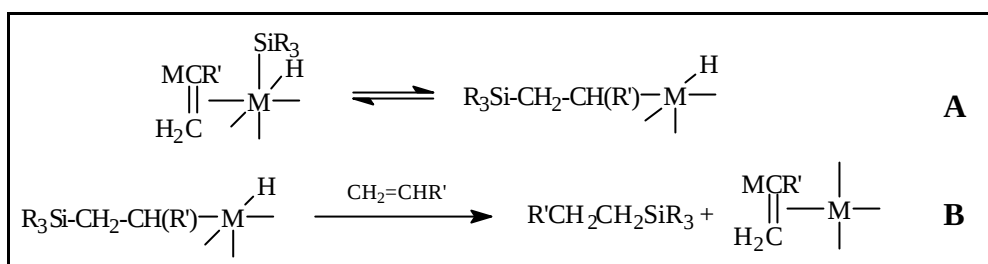


Figura 1.49: Variant del mecanisme de Genival.

La variant mecanística descrita a la Figura 1.49 ha estat extensament acceptada amb varies modificacions, perquè s'hi poguessin incloure la hidrosililació d'altres enllaços múltiples (C=C, C=O, C=N), catalitzats homogèniament per varis complexos metàl·lics.

L'alta activitat catalítica mostrada pels complexos de metalls de transició davant de substrates insaturats proporciona l'aparició de certes reaccions laterals. D'entre aquestes es poden esmentar els processos que impliquen les olefines (isomerització, oligomerització i polimerització, hidrogenació i metàtesi) i/o les reaccions dels hidrurs de silici (redistribució, dehidroacoblament) a més de totes les reaccions en les quals hi estan implicats els dos substrats (telomerització, sililació deshidrogenativa de l'olefina, etc.).^{169, 173, 174} Algunes de les reaccions esmentades són útils en la recerca de nous i eficients mètodes de síntesi de compostos moleculars i macromoleculars.

Encara que es poden hidrosililar un llarg nombre de diferents enllaços múltiples, aquesta reacció ofereix diversos camins sintètics per reactius organometàl·lics de silici i a més un únic i eficient mètode per a la reducció selectiva de l'enllaç carboni-heteroàtom (oxigen, nitrogen), incloent-hi la síntesi asimètrica. L'abast i les limitacions reals de la hidrosililació com a mètode sintètic han estat revisats recentment en diferents estudis, especialment els realitzats per Lukevics i col·laboradors¹⁶⁸, Ojima¹⁶⁷, i Marcinec i Col.¹⁶⁹ (per a tot tipus de compostos orgànics), Ojima i

CoI^{175} (diens, acetilens i compostos carbonil), Yure'v i Salimgareeva¹⁷⁶ i Hiyama i Kusumoto¹⁷⁷ (olefines).

1.5.2 Catalitzadors homogenis

La majoria de les reaccions sintètiques tant industrials com a nivell d'investigació tenen lloc en presència d'un catalitzador de platí, usualment amb H_2PtCl_6 usat com a precursor inicial. La solució d'aquest catalitzador en isopropanol (1-10%) s'anomena *catalitzador de Speier*. A més de l'isopropanol s'han utilitzat altres solvents (alcohols, cetones, aldehids, èsters, éters, THF, hidrocarburs) per preparar catalitzadors actius basats en l'àcid hexacloroplatínic. Des de l'any 1957 s'han descrit centenars de catalitzadors basats en l'àcid hexacloroplatínic i en d'altres complexos de Pt^{II} i de Pt^0 .¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ El catalitzador anomenat de tipus Karstedt obtingut per tractament de l'àcid hexacloroplatínic amb divinilsiloxà va ser descobert el 1973¹⁷⁸ i ha estat el més utilitzat en els darrers anys.

Una característica general del sistema catalític solvent- H_2PtCl_6 és el temps d'inducció que ve seguit d'una ràpida reacció exotèrmica. Així, s'ha intentat determinar quin és el catalitzador real format *in situ* durant el període d'inducció. L'estudi de Benkeser ha demostrat que el catalitzador de Speier conté un complex tipus Zeise $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3]^-$ que és el responsable de l'activitat catalítica.¹⁷⁹ Recents estudis fets per Lewis i col·laboradors han suggerit que diferents catalitzadors usats àmpliament en hidrosililacions, derivats d'halurs de metall, com per exemple el catalitzador de Karstedt, tenen un caràcter col·loidal.^{180,181,182} L'espècie catalítica pot formar espècies mononuclears de platí (0) (M), sota condicions on l'olefina es troba en excés respecte a l'hidrur de silici però, en la situació contrària, les espècies intermèdies de platí contenen enllaços Pt-Si i Pt-Pt (cluster (C)).¹⁸² Totes dues formes semblen ser responsables de l'activitat catalítica. Els clusters poden formar col·loides i hi poden haver passos de la reacció on la seqüència de la Figura 1.50 és operativa.

Altres complexos de Pt^{II} i Pt^0 s'han usat com a catalitzadors en hidrosililació, com per exemple, PtCl_2L_2 i $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ (on L = olefina, nitril, fosfina, alquí, etc.); sals de Pt i complexos amb diens, norbornadiens i olefines cícliques, així com els complexos de Pt^0 amb fosfines.^{167-169,}

¹⁸³ La presència de lligands fosfina protegeix contra la formació del col·loide.

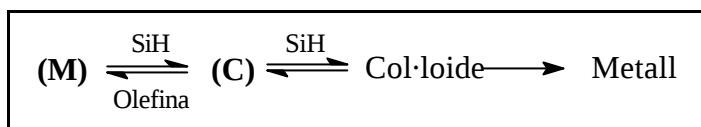


Figura 1.50: Evolució suposada per a una espècie mononuclear de platí(0).

Malgrat la gran activitat del catalitzador solvent- H_2PtCl_6 en diversos processos d'hidrosililació, la presència d'un cocatalitzador és necessària per augmentar l'activitat catalítica i variar la regioselectivitat. D'altra banda, és necessari utilitzar temporalment inhibidors dels catalitzadors de platí per reduir la seva activitat catalítica en presència d'hidro i vinilpolisiloxans per aturar el procés a temperatura ambient però permetent que el catalitzador de platí pugui ser activat a temperatura elevada. Entre els principals tipus de compostos descrits hi ha esters d'àcids no saturats, èters-corona, compostos orgànics de nitrogen, fosfines, vinilsiloxans lineals i cíclics, i poli(vinil)siloxans.¹⁶⁹

Els complexos de rodi han estat usats durant els darrers 30 anys com a catalitzadors altament efectius, particularment per a la hidrosililació d'enllaços $\text{C}=\text{C}$ i $\text{C}=\text{O}$. Els dos tipus de complexos més utilitzats han estat: $\text{RhX}(\text{R}_3\text{P})_3$ (on $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{R}=\text{Ph}$; i $\text{RhX}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})_2$. A més, també s'han utilitzat complexos dinuclears de rodi que contenen lligands π -acceptors diferents de les fosfines, com per exemple $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$ (on $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_4$, C_6H_{14} i altres olefines, CO , COD , $\text{P}(\text{OR})_3$, i més recentment, Cp i Cp^*).¹⁶⁷⁻¹⁶⁹

Els complexos de rodi amb fosfina són usualment actius i efectius en la hidrosililació asimètrica d'olefines, cetones i aldehids el que permet la síntesi d'alcoxisilans i compostos orgànics altament purs òpticament.^{167,184}

Hi ha nombrosos complexos de níquel (0) i de níquel (II) que catalitzen l'addició d'enllaços Si-H a olefines. D'entre aquests es poden citar complexos de níquel i fosfina com $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ (on $\text{X}=\text{Cl}$, I , NO_3 ; $\text{R}=\text{alquil}$ i aril), $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ i $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, a més de complexos amb lligands bidentats de NiCl_2 -(quelat) i $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{fosfina}$), i $\text{Ni}(\text{cod})_2(\text{Pr}_3)_2$.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Una característica de la reacció d'hidrosililació d'olefines catalitzada per complexos de níquel-fosfina són les reaccions laterals com la redistribució Cl/H al voltant del silici i la formació de quantitats notables de productes ramificats.¹⁸⁵

Els complexos de pal·ladi generalment no són considerats com a bons catalitzadors

d'hidrosililació per la facilitat que té el Pd a reduir-se a l'estat metàl·lic en aquestes condicions. De totes maneres, alguns articles han suggerit que alguns complexos de Pd⁰ i Pd^{II} amb fosfina (per exemple Pd(PR₃)₄, PdX₂(PR₃)₂, Pd(quelat)(PPh₃)₂, Pd(RCN)₂+PPh₃, etc..) són actius en la hidrosililació de monoolefines i diens, especialment conjugats¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ de forma semblant als complexos de níquel.

Alguns carbonils d'altres metalls de transició com Co₂(CO)₈¹⁸⁶ (i CoH(CO)₄ format en la reacció de R₃SiH amb el dímer),¹⁸⁷ Fe(CO)₅,¹⁸⁸ i M₃(CO)₁₂ (M=Fe, Ru, Os)¹⁸⁹ també són catalitzadors actius en la hidrosililació d'olefines, diens, nitrils no saturats i esters, així com en la hidrosililació d'enllaços C=O i C=N.

1.5.3 Complexos de catalitzadors metàl·lics immobilitzats

Els complexos de metalls de transició poden ser immobilitzats en polímers orgànics com el poliestirè-divinilbenzè, polipropilè, poli(clorur de vinil) etc. També poden ser immobilitzats sobre òxids inorgànics com la sílica, γ-Al₂O₃, vidre i tamisos moleculars. Els complexos metàl·lics s'uneixen als suports mitjançant una fosfina (-PR₂), una amina (-NR₂) o d'altres grups (-SH, CN) que a la seva vegada estan units a un suport orgànic o inorgànic, com es pot veure en l'exemple de la Figura 1.51.

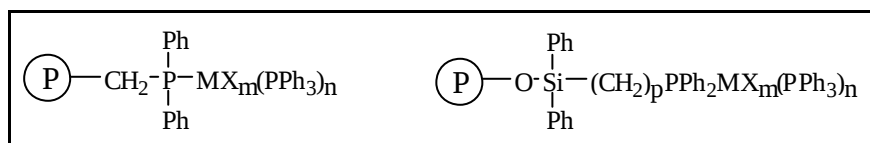


Figura 1.51: Complexos metàl·lics suportats.

També s'han realitzat estudis dirigits a la immobilització de H₂PtCl₆ en reïnes bescanviadores d'ions. L'àcid hexacloroplatínic i altres complexos de Pt han estat usats com a eficients precursors de catalitzadors ancorats en sílica o materials orgànics per la hidrosililació de 1-alquens, estirè, derivats al·lílics i acetilè.

Complexos suportats de platí, rodi i ruteni han estat usats majoritàriament en la reacció

d'hidrosililació heterogènea de l'acetilè mitjançant la utilització d'un aparell de flux continu. La formació d'una capa de polímer en la superfície després de la immobilització del complex de platí protegeix el catalitzador de la seva lixiviació en els assaigs d'hidrosililació de llarga durada.¹⁹⁰

Els complexos de rodi immobilitzats en suports inorgànics i orgànics constitueixen la majoria de catalitzadors d'hidrosililació heterogènia activa predominantment usada per a assaigs mecanístics. En aquest sentit, per immobilitzar complexos de rodi s'han utilitzat majoritàriament polímers orgànics (particularment l'estirè-divinilbenzè) amb grups funcionals $-PPh_2$, $-NR_2$ i $-CN$.¹⁹¹

1.5.4 Sililació deshidrogenativa d'olefines

L'heteroacoblament d'hidrurs de silici amb olefines té lloc, formalment, *via* dos camins diferents: i) produint un producte insaturat i hidrogen; ii) produint una olefina i un hidrocarbur saturat (Figura 1.52).^{167,168,169} Normalment en aquesta reacció també apareixen productes d'hidrosililació. El segon comportament ha estat recentment objecte d'un estudi a part.

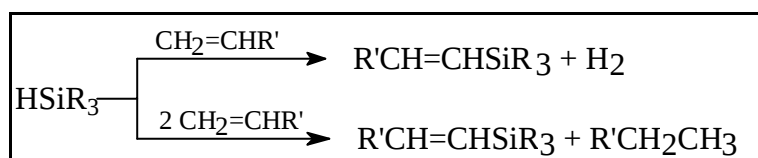


Figura 1.52: Vies possibles per a l'heteroacoblament d'hidrurs de silici amb olefines.

Aquesta reacció té lloc normalment quan el radical de l'olefina és un substituent electronegatiu, com per exemple fenil¹⁹² o fenil substituït^{192,193} o trifluorometil. De totes maneres, la sililació deshidrogenativa d'alquens simples també ha estat observada.¹⁹⁴ Les olefines reaccionen amb silans trisubstituïts per donar silil olefines en presència de catalitzadors metàl·lics de la tríada del ferro i del cobalt, com per exemple (Fe, Ru, Os, i Co, Rh, Ir). Altres complexos de metalls de transició han aparegut recentment en publicacions com a catalitzadors de dehidroacoblament, com per exemple Ni,¹⁹⁵ Pt¹⁹⁶ i altres complexos organometàl·lics amb metalls de l'inici de la sèrie de transició (Ti, Zr, Hf).¹⁹⁷ El nombre d'exemples de sililació

deshidrogenativa altament selectiva és encara limitat. Bons exemples en són les reaccions amb l'estirè i els seus derivats que tenen lloc en presència de carbonils de la tríada del ferro.¹⁹² Es pot sintetitzar selectivament (*E*)- β -(trietilsilil)estirè amb $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com a catalitzador, trietilsilà i estirè.¹⁹⁸ La sililació deshidrogenativa de 1,5 diens amb hidrosilans catalitzada per $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ dóna com a resultat 1-silil -1,5 diens.¹⁹⁹

¹ M. Capdevila, P. González-Duarte, I. Mira, J. Sola, W. Clegg, *Polyhedron*, **1992**, 11, 3091

² a) D. Coucouvanis, S.J. Lippard, J.A. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3342. b) J.M. Andrews, D. Coucouvanis, J.P. Fakler, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 493. c) J.J. Mayerle, S.E. Denmark, B.V. DePanphilis, J.A. Ibers, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1032. d) B.A. Averill, T. Herskowitz, R.H. Holm, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3523.

³ P.J. Blower, J.R. Dilworth *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 121-185.

⁴ a) D.G. Holah, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6917-6919. b) D. Swenson, N.C. Baenzinger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1932. c) T. Yamamura, H. Miyamae, Y. Katayama, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1985**, 269.

⁵ P. Klason, *Chem. Ber.* **1895**, 28, 1493.

⁶ I. Nakanishi, K. Matsumoto, S. Oi *Acta Cryst.* **1991**, C47, 2073.

⁷ E.S. Raper, A.M. Briton, W. Clegg *Acta Cryst.* **1990**, C46, 2344.

⁸ a) D. Cruz-Garriz, E. Martin, H. Torrens, K.A. Mayoh, A.J. Smith *Trans. Met. Chem.* **1991**, 16, 236, i *Acta Cryst.* **1990**, C46, 2377.

⁹ a) T. Yamamura, H. Kurihara, N. Nakamura, R. Kuroda, K. Asakura *Chem. Lett.* **1990**, 101. b) N. Baidya, D.W. Stephan, C.F. Campagna, P.K. Mascharak *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 233.

¹⁰ B.S. Snyder, C.P. Rao, R.H. Holm *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 963.

¹¹ S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3218.

¹² T. Yamamura, H. Arai, H. Kurihara, R. Kuroda *Chem. Lett.* **1990**, 1975.

¹³ M. Megnamisi-Betombe, B. Nuber *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 4092.

¹⁴ K. Osakada, Y. Kawaguchi, T. Yamamoto. *Organometallics*, **1995**, 14, 4542.

¹⁵ E.M. McPartlin, N.C. Stephenson, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1659.

¹⁶ A.D. Watson, C. Pulla Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2820.

¹⁷ G.J. Colpas, M. Kumar, R.O. Day, M.J. Maroney *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4779.

¹⁸ C. Pulla Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 428.

¹⁹ J.R. Nicholson, G. Christou, J.C. Huffman, K. Folting *Polyhedron*, **1987**, 6, 863.

²⁰ B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769.

²¹ a) R.S. Nyholm, J.F. Skinner, M.H.B. Stiddard *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 38. b) W. Beck, K.H. Stetter, S.

-
- Tadros, K. E. Schwazhans *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3944.
- ²² J. Chatt, F.G. Mann *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1938**, 1949.
- ²³ J. Chatt, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1953**, 2363.
- ²⁴ J. Chatt, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1960**, 2807.
- ²⁵ M.C. Hall, J.A. Jarvis, B.T. Kilbourn, P.G. Owston *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1544.
- ²⁶ K.R. Dixon, K.C. Moss, M.A.R. Smith *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 971.
- ²⁷ M.P. Brown, R.J. Puddephatt, C.E.E. Upton *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2490.
- ²⁸ K.G. Orrell *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 96, 1-48.
- ²⁹ M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Jarid, A. Lledós *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 490
- ³⁰ R. Ugo, G. LaMonica, S. Cenini, A. Segre, F. Conti *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 522.
- ³¹ A.E. Keskinen, C.V. Senoff *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, 201.
- ³² T.B. Rauchfuss, D.M. Roundhill *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3386.
- ³³ T. Miyamoto *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 335.
- ³⁴ Es pot inferir de l'article que això és cert per tots els complexos preparats.
- ³⁵ F.H. Allen, S.N. Sze *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2054.
- ³⁶ a) G.S. White, D.W. Stephan, *Organometallics* **1987**, 6, 2169. b) G.S. White, D.W. Stephan, *Organometallics* **1988**, 7, 903.
- ³⁷ J.R. Geigy, Fr. Pat. 1401930 (1965), CA **1965**, 63, 11615g.
- ³⁸ K. Issleib, K.D. France, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 471.
- ³⁹ G. Schwarzenbach, *Chem. Zvesti* **1965**, 19, 200.
- ⁴⁰ P. Strichler *Helv. Chimica Acta* **1969**, 52, 270.
- ⁴¹ M. Kita, T. Yamamoto, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2272.
- ⁴² a) A. Pidcock, R.E. Richards, and L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1707. b) J.M. Jenkins, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 770. c) J.M. Jenkins, M.S. Lupin, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1787. d) A.W. Verstuyft, L.W. Cray, J.H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1495.
- ⁴³ Y. Hsiao, S.S. Chojnacki, P. Hinton, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg *Organometallics*, **1993**, 12, 870-875.
- ⁴⁴ S.S. Chojnacki, Y.-M. Hsiao, M.Y. Darensbourg, J.H. Reibenspies *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3573.
- ⁴⁵ E. Pfeiffer, M.L. Pasquier, W. Marty *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67(3), 654.
- ⁴⁶ C.H. Wei, L.F. Dahl *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1878.
- ⁴⁷ K. Aurvillius, G. Bertinsson *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1295.
- ⁴⁸ T. Gerdau, W. Klein, R. Kramolowsky *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, 11, 1663.
- ⁴⁹ G.S. White, D.W. Stephan *Organometallics* **1988**, 7, 903.
- ⁵⁰ P.H. Leung, J.W.L. Martin, S.B. Wild *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3396-3400.
- ⁵¹ P.H. Leung, A.C. Willis, S.B. Wild *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1406-1410.

-
- ⁵² S.Y.M. Chooi, T.S.A. Hor, P.H. Leung, K.F. Mok *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1494-1500
- ⁵³ T.L. Jones, A.C. Willis, S.B. Wild *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1411-1416.
- ⁵⁴ a) E. Block, G. Ofori-Okai, J.A. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2327. b) D.F. Garret, K.L. Cynthia, J.C. Marton, , *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 654. c) E. Block, V. Eswarakvishnan, M. Gernon, C. Saha, G. Ofori-Okai, K. Tang, J.A. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 658. d) J.R. Dilworth, Y. Zheng, S. Lu, Q. Wu *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 364.
- ⁵⁵ J.R. Dilworth, A.J. Hutson, J. Zubieta, Q. Chen *Transition Met. Chem.* **1994**, *19*, 61-64.
- ⁵⁶ A. Benefiel, D.M. Roundhill, W.C. Fultz, A.L. Rhingold *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3316.
- ⁵⁷ P. Pérez-Lourido, J. Romero, J.A. García-Vazquez, A. Sousa, J. Zubieta, K. Mareska. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 4457.
- ⁵⁸ A. Albinatti, J. Herrmann, P.S. Pregosin *Inorg. Chimica Acta*, **1997**, *264*, 33.
- ⁵⁹ P-H. Leung, S-Y. Siah, A.J.P. White, D.J. Williams *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 893.
- ⁶⁰ J.R. Dilworth, A.J. Hutson, J.S. Lewis, J.R. Miller, Y. Zheng, Q. Chen, J. Zubieta *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1093
- ⁶¹ D.G. Dick, D.W. Stephan *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1870-1875.
- ⁶² G.S. White, D.W. Stephan *Organometallics* **1987**, *6*, 2169.
- ⁶³ G.S. White, D.W. Stephan *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1499.
- ⁶⁴ J.R. Dilworth, C. Lu, J.R. Miller, Y. Zheng *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1957.
- ⁶⁵ J.R. Dilworth, J.R. Miller, N. Wheatley, M.J. Baker, J.G. Sunley *J. Chem. Soc., Chemm. Commun.* **1995**, 1579.
- ⁶⁶ P. Pérez-Lourido, J. Romero, J.A. García-Vazquez, A. Sousa, , K. Mareska, D.J. Rose, J. Zubieta *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3331.
- ⁶⁷ D.W. Stephan *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2207-2210.
- ⁶⁸ J.R. Dilworth, Y. Zheng, S. Lu, Q. Wu *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 364.
- ⁶⁹ Fe, Mo: M. Savignac, P. Cadot, F. Mathey *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L43. Tc: F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, C. Bolzati, A. Moresco *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1453. Re: T. Maina, A. Pecorale, A. Dolmella, G. Bandoli, U. Mazzi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2437. Mo: P.J. Blower, J.R. Dilworth, G.J. Leigh, B.D. Neaves, F.B. Normanton *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2647. Mo: J. Chatt, J.R. Dilworth, J.A. Schmutz, J.A. Zubieta *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1595. Cr, Mo, W: G. Doyle *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 85-91.
- ⁷⁰ J. Spencer, V. Gramlich, R. Hausel, A. Togni *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 41-44. A. Togni, G. Rihs, R.E. Blumer *Organometallics* **1992**, *11*, 613-621.
- ⁷¹ M. Wieber, T. Clarius *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1288-1292.
- ⁷² S.G. Rosenfield, H.P. Berends, L. Gelmini, D.W. Stephan, P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2792.
- ⁷³ R. Castro, M.L. Duran, J.A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa *Z. Naturforsch.*, **1990**, *45b*, 1632.
- ⁷⁴ (a) K.A. Jensen, *Anorg. Allgem. Chem.* **1963**, 229, 265. (b) D.C. Jicha, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*,

872-887. (c) D.H. Busch, J.A. Burke, D.C. Jicha, M.C. Thompson, M.L. Morris, *Adv. Chem. Ser.* **1963**, 37, 125.

⁷⁵ C.W. Schlöpfer, K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 177.

⁷⁶ J. Suades, X. Solans, M. Font-Altaba *Polyhedron*, **1984**, 3, 1227.

⁷⁷ C.A. Root, D.H. Busch *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 789.

⁷⁸ H. Barrera, J. Suades, M.C. Perucaud, J.L. Briansó *Polyhedron*, **1984**, 3, 839-843.

⁷⁹ Ni-S(quelat) és la distancia entre àtoms que pertanyen a un mateix cicle quelat, Ni-S(extern) és la distància entre àtoms que no pertanyen a un cicle quelat (extern), com es pot veure a la figura.

⁸⁰ X. Solans, M. Font-Altaba, J.L. Briansó, J. Sola, J. Suades, H. Barrera, *Acta. Crist.* **1983**, C39, 1653.

⁸¹ J. Sola, R. Yañez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2021.

⁸² D. Gibson, S.J. Lippard *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 219.

⁸³ H. Barrera, J.M. Viñas, M. Font-Altaba, X. Solans *Polyhedron* **1985**, 4, 2017.

⁸⁴ J.A. Ayllón, P. González, C. Miravittles, E. Molins *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1793.

⁸⁵ H. Barrera, J.C. Bayón, J. Suades, C. Germain, J.P. Declercq *Polyhedron* **1984**, 3, 969-975.

⁸⁶ W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J.L. Briansó *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 39.

⁸⁷ S.H. Laurie, Com. Coord. Chem., G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Editors. Pergamon Press, Oxford 1987. Vol. 2, art. 20.2, pags. 739-776.

⁸⁸ K.S. Wyatt, K.N. Harrison, C.M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3867-3869.

⁸⁹ K.A. Mitchell, K.C. Streveler, C.M. Jensen *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2608.

⁹⁰ K.A. Mitchell, C.M. Jensen *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4441.

⁹¹ (a) B. Cornils, W.A. Herrmann, a *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann Ed. VCH **1996**, 1, 29-104; (b) P.W.N.M. van Leeuwen, G. van Koten a *Catalysis Moulijn*, J.A.; W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen Ed. Elsevier **1993**, 199-222 (c) I. Tkatchenko a *Comprehensive Organometallic Chemistry*. G. Wilkinson, Ed. Pergamon **1982**, 8, 115-159.

⁹² M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A-Chem* **1995**, 104, 17.

⁹³ (a) Chemische Verwertungsgesellschaft m. b. H. (O. Roelen), DE 849.548 (1938/1952) i US 2.327.066 (1943). (b) O. Roelen *Chem. Exp. Didakt.* **1977**, 3, 119.

⁹⁴ (a) B. Cornils, W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 544. (b) B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2144.

⁹⁵ H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 383.

⁹⁶ B. Cornils in *New Syntheses with carbon monoxide* (Ed.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, Chapter 1.

⁹⁷ R. Kummer, H.J. Nienburg, H. Hohenschultz, M. Stromeyer, New Hydroformylation Technology with Cobalt Carbonils. Presentació realitzada al *Symposium on Homogeneous Catalysis, Chicago, Agost 1973*.

⁹⁸ (a) Prod, Chim. Ugine Kuhlmann, *Inf. Chim. Ed. Spec. Esport*, **1973**, 105. (b) Prod, Chim. Ugine Kuhlmann (C. Demay, C. Bourgeois), FR 2.544.713 (1983). (c) Prod, Chim. Ugine Kuhlmann (H. Lemke), DE 1.443.799 (1969) i DE 1.206.419 (1968). (d) H. Lemke, *Hydrocarbon Process*, **1966**, 45, 148.

⁹⁹ (a) Shell Oil Co. (T.H. Johnson), US 4.584.411 (1985), (b) Shell Oil Co (L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux), US

- 3.239.569 (1966), (c) Shell Oil Co (L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux), US 3.239.570 (1966).
- ¹⁰⁰ T.Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 121.
- ¹⁰¹ C.D. Wood, P.E. Garrou, *Organometallics* **1984**, 3, 170.
- ¹⁰² Onoda, T. *Chemtech* **1993**, 7, 34.
- ¹⁰³ Union Carbide Corp. (D.L. Bunning, M.A. Blessing), EP 188.246 (1986).
- ¹⁰⁴ Anon., *Celanese Corp. Annual Business Report* **1974**, p.9.
- ¹⁰⁵ (a) *Europ. Chem. News* **1995**, Jan. 15, 29; (b) *Europa Chemie* **1995**, (1), 10.
- ¹⁰⁶ (a) B. Cornils, E. Wiebus. *Chem.-Ing.-Techn.* **1994**, 66, 916 i referències citades; (b) E. Wiebus, B. Cornils, *CHEMTECH* **1995**, 25, 33.
- ¹⁰⁷ Ruhrchemie AG (H. Bach, B. Cornils, W. Gick, H.D. Hahn, W. Konkol, E. Wiebus), DE 3.640.614 (1986)
- ¹⁰⁸ P. Kalck, Y. Peres, J. Jenck, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 121.
- ¹⁰⁹ H. Bahrmann, H. Bach, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 5th ed. **1991**, Vol. A18, p. 321.
- ¹¹⁰ S.A. Laneman, F.R. Fronczek, G.G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5585.
- ¹¹¹ S.A. Laneman, G.G. Stanley, *ACS Adv. Chem. Ser.* 1992, 230, 340; (b) M.E. Broussard, B. Juma, S.G. Train, W.-J. Peng, S.A. Laneman, G.G. Stanley, *Science*, 1993, 260, 1784; (cd) Louisiana State University (G.G. Stanley, S.C. Laneman), US 5.200.539 (1993).
- ¹¹² G.Süss-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 71; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 67.
- ¹¹³ (a) P. Kalk, J.M. Frances, P.M. Plister, T.G. Southern, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 510; (b) P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, B. Besson, R. Perron, Y. Colleuille, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, C17; (c) A. Dedieu, P. Escaffre, J.M. Frances, P. Kalck, A. Thorez, *New. Chem.* **1986**, 10, 631; (d) P. Kalck, Y. Peres, R. Queau, J. Molinier, P. Escaffre, E. Leandro de Oliveira, B. Peynille, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C16.
- ¹¹⁴ D.T. Brown, T. Eguchi, B.T. Heaton, J.A. Iggo, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 677.
- ¹¹⁵ (a) A.D. Harley, G.J. Guskey, G.L. Geoffroy, *Organometallics*, **1983**, 2, 53; (b) C. Mahe, H. Patin, J.-Y. Le Marouille, A. Benoit, *Organometallics* **1983**, 2, 1051; (c) A. Ceriotti, L. Garlaschelli, G. Longoni, M.C. Malatesta, D. Strumolo, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 309; (d) T. Hayashi, Z.H. Gu, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 373; (e) J. Evans, G. jingxing, H. Leach, A.C. Street, *J. Organomet, Chem*, **1989**, 372, 61.
- ¹¹⁶ L.N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
- ¹¹⁷ J.T. Carlock, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 185
- ¹¹⁸ L. H. Pignolet (Ed.) *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*; Plenum, London, **1983**.
- ¹¹⁹ (a) C.A. Tolman, W.C. Seidel, L.W. Gosser, *J. Am. Soc.* **1974**, 96, 53; (b) C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- ¹²⁰ P.B. Dias, M.E. Minas de Piedade, J.A.M. Simoes, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 737.

-
- ¹²¹ (a) C.P. Casey, G.T. Whitecker, C.F. Campana, D.R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3376; (b) C.P. Casey, G.T. Whitecker, M.G. Melville, L.M. Petrovich, J.A. Gavney, Jr., D.R. Powell *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535.
- ¹²² A.A. Oswald, D.E. Hendriksen, R.V. Kastrup, K. Irikura, E.J. Mozeleski, D.A. Young, *Phosphorous Sulfur*, **1987**, 30, 237.
- ¹²³ (a) A.A. Oswald, D.E. Hendriksen, R.V. Kastrup, E.J. Mozeleski, *Acs. Adv. Chem. Ser.* **1992**, 230, 395; (b) T. V. RajanBabu, T.A. Ayers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4295.
- ¹²⁴ (a) O.R. Hughes, D.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6636; (b) J.D. Unruh, J.R. Cristenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, 14, 19; (c) J.D. Unruh, J.R. Cristenson, O.R. Hughes, D.A. Young in *Chem. Ind., Catalysis of Organic Reactions* Vol 5 (Ed.: W.R. Moser) Marcel Dekker, New York, **1981**, p. 309.
- ¹²⁵ (a) C. Bergounhou, D. Neibecker, R. Reau, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1988**, 1370; (b) D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, 53, 219; (c) D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 153; (d) D. Neibecker, R. Reau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 479; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 500; (e) D. Neibecker, R. Reau, S. Lecolier, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5208; (f) D. Neibecker, R. Reau, *New. J. Chem.* **1991**, 15, 279.
- ¹²⁶ K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 16, 1389.
- ¹²⁷ (a) Eastman Kodak (T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt), PCT Int. WO 87/07.600 (1987); *Chem. Abstr.* **1988**, 109, 8397; (b) Eastman Kodak (T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt), US 4.694.109 (1987); *Chem. Abstr.* **1988**, 108, 7890; (c) Eastman Kodak (T.A. Puckette, T.J. Devon, G.W. Phillips, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt), US 4.879.416 (1989); *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 217269; (d) Eastman Kodak (J.L. Stavinoha, G.W. Phillips, T.A. Puckette, T.J. Devon), EP 326.286 (1989); *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 98823.
- ¹²⁸ (a) P. W. N. M. van Leeuwen, C. E. Roobeck, R. E. Wife, J. H. G. Frijns, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1986**, 31 (b) P. W. N. M. van Leeuwen, C. E. Roobeck, *New J. Chem.*, **1990**, 14, 487 (c) P. W. N. M. van Leeuwen, C. E. Roobeck, R. E. Wife, J. H. G. Frijns, *Organometallics*, **1990**, 9, 1211.
- ¹²⁹ M. Matsumoto, M. Tamura, *J. Mol. Catal.* **1983**, 19, 365.
- ¹³⁰ (a) F. Cotton, B. Hong, *Progress Inorg. Chem.* **1992**, 40, 179; (b) H.A. Mayer, W.C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1239.
- ¹³¹ (a) P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343; (b) A. Polo, J. Real, C. Claver, S. Castillon, J.C. Bayon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 600; (c) A. van Rooy, E.N. Orij, P.C.J. Kamer, F. van den Aardweg, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1096; (d) T. Jongsma, G. Challa, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 121.
- ¹³² (a) Union Carbide (E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Briant), EP 213.639 (1987); *Chem. Abstr.* **1987**, 107, 7392; (b) Union Carbide (E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Briant), EP 214.622 (1987); *Chem. Abstr.* **1987**, 107, 25126; (c) Union Carbide (E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Briant), US 4.769.498 (1988); *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 117287.

-
- ¹³³ BASF, A.G. (M. Roeper, p.M. Lorz, D. Koeffler), DE 4.204.808 (1993); *Chem. Abstr.* **1994**, 120, 133862.
- ¹³⁴ Rhône-Poulenc Ind. (E. Kuntz et al.), FR 2.230.654 (1983), FR 2.314.910 (1975), FR 2.338.253 (1976), FR 2.349.562 (1976), FR 2.366.237 (1976), FR 2.473.504 (1979), FR 2.478.078 (1980), FR 2.550.202 (1983), FR 2.561.650 (1984).
- ¹³⁵ E.G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570.
- ¹³⁶ B. Cornils, E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177.
- ¹³⁷ (a) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524; (b) P. Kalk, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219; (c) F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 103.
- ¹³⁸ A.F. Borowski, D.J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nov. J. Chem.* **1978**, 2, 137.
- ¹³⁹ W.A.Herrmann, G.P. Albanese, R.B. Manetsberger, H. Bahrmann, P. Lappe, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, 34, 811.
- ¹⁴⁰ (a) T. Bartik, B. Bartik, I. Guo, B.E. Hanson, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 15; (b) H. Ding, B.E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, 13, 3761; (c) T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 43; (d) H. Ding, B.E. Hanson, T.E. Glass, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 329.
- ¹⁴¹ H. Ding, B.F. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2747.
- ¹⁴² Shell Int. Res. (E. Drent, W.W. Jager), GB2.282.137 (1995).
- ¹⁴³ C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 115.
- ¹⁴⁴ C. Basoli, C. Botteghi, M.A. Cabras, G. Chelucci, M. Marchetti, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, C20.
- ¹⁴⁵ C. Botteghi, R. Ganzerla, M. Lenarda, G. Moretti, *J. Mol. Catal.* **1987**, 40, 129.
- ¹⁴⁶ T. Yoshida, *Encycl. Chem. Techn. (Kirk-Othmer)* 3rd ed. **1978** Vol. 2, p. 410.
- ¹⁴⁷ N. Noujiri, M. Misono, *Appl. Catal. A: General*, **1993**, 93, 103.
- ¹⁴⁸ (a) Kuraray Co. (M. Matsumoto, M. Tamura), US 4.215.077 (1980); (b) Kuraray Co. (Y. Harano), US 4.465.873 (1984); (c) Kuraray Co., Daicel Chem. Ind. (M. Matsumoto, S. Miura, K. Kikuchi, M. Tamura, H. Kojima, K. Koga, S. Yamashita), US 4.567.305 (1986);
- ¹⁴⁹ (a) BASF AG (W. Himmele, W. Aquila), US 3.840.589 (1974); (b) BASF AG (W. Himmele, F. J. Müller, W. Aquila), DE 2.039.078 (1972).
- ¹⁵⁰ Hoffmann La Roche (P. Fitton, H. Moffet), US 4.124.619 (1978).
- ¹⁵¹ M. Barber, *Stereotechnol. Pharm. Manuf. Int.* **1990**, 137.
- ¹⁵² Reviews recents: (a) C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* **1991**, 3, 355; (b) J.K. Stille a *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B.M. Trost, I. Heming, M.F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**; (c) G. Consiglio a *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**; (d) S. Gladiali, J.C. Bayón, C. Claver *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 13, 2137; (e) G. Consiglio, P. Pino, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 105, 77.

-
- ¹⁵³ (a) BASF AG (W. Himmele, H. Siegel, W. Aquila, F. J. Müller), DE 2.132.414 (1972); *Chem. Abstr.* **1973**, 78, 97328; (b) C. Botteghi, C. Giambattista, P. Pino, *Chimia* **1972**, 26, 141; (c) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, K. Yamamoto, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1972**, 483; (d) I. Ogatta, Y. Ikeda, *Chem. Lett.* **1972**, 487.
- ¹⁵⁴ C. Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553.
- ¹⁵⁵ L. Kollár, T. Kégl, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 155.
- ¹⁵⁶ P.W.N.M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. L. Wife, J.H.G. Frijns, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1986**, 31.
- ¹⁵⁷ C. Botteghi, S. Paganelli, U. Matteoli, A. Scrivanti, R. Ciorcaro, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 284.
- ¹⁵⁸ (a) H.J. Ruegg, P. S. Pregosin, A. Scrivanti, L. Toniolo, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 233; (b) E. Paumard, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1380.
- ¹⁵⁹ I. Tóth, T. Kégl, C.J. Elsevier, L. Kóllar, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5708.
- ¹⁶⁰ J.K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, 10, 1183.
- ¹⁶¹ I. Tóth, I. Guo, B.E. Hanson, *Organometallics* **1993**, 12, 848.
- ¹⁶² (a) N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7033; (b) N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1994**, 395; (c) T. Higashizima, N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2023.
- ¹⁶³ (a) Mitsubishi Gas Chem. Co. i Takasago Int. Corp. (H. Takaya, N. Sakai, K.B.M. Tamao, S. Mano, H. Kumobayashi, T. Tomita). EP 614.901 (1994); *Chem. Abstr.* **1994**, 122, 10257; (b) Takasago Int. Corp. (K. Matsumura, T. Saito, N. Sayo, H. Kumobayashi, H. Takaya). EP 614.902 (1994); *Chem. Abstr.* **1994**, 122, 31704; (c) Takasago Int. Corp. (T. Saito, Y. Kato, N. Sayo, H. Kumobayashi). EP 614.903 (1994).
- ¹⁶⁴ (a) Union Carbide (J.E. Babin, G. T. Witecker), PCT Int. Appl. WO 93/03839 (1993); (b) G.J.H. Buisman, E.J. Vos, P.C. J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 409.
- ¹⁶⁵ C.G. Arena, F. Nicolo, D. Drommi, G. Bruno, F. Faraone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2551.
- ¹⁶⁶ L.H.Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.
- ¹⁶⁷ I. Ojima. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappaport), Part 2, J. Wiley, Chichester, U.K., **1989**, Capítol 25, p. 181.
- ¹⁶⁸ V.B. Pukhnarevich, E. Lukevics, L. T. Kopylova, M. G. Voronkov. *Perspectives of Hydrosilylation* (Ed.: E. Lukevics), Riga, Latvia, **1992**, p. 383.
- ¹⁶⁹ B. Marcinec, J. Gulinski, W. Urbaniac, Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Organosilicon Chemistry* (Ed.: B. Marcinec), Pergamon, Oxford, **1992**, p. 758.
- ¹⁷⁰ J. L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
- ¹⁷¹ A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- ¹⁷² S.B. Duckett, R.N. Perutz, *Organometallics* **1992**, 11, 90.
- ¹⁷³ M. D. Curtis, P.S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213.
- ¹⁷⁴ J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 407.
- ¹⁷⁵ I. Ojima, T. Kogure, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.* **1981**, 5, 7.

-
- ¹⁷⁶ V.P. Tur'ev, I.M. Salimgareeva, *Reaktsia Gidrosilirovaniya Olefinov*, Nauka, Moscow, **1982**.
- ¹⁷⁷ T. Hiyama, T. Kusomoto a *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol 8, (Eds.: B.M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, p. 763.
- ¹⁷⁸ B.D. Karstedt, U.S. 3.775.452 (1973).
- ¹⁷⁹ R.A. Benkeser, J. Kang, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, C9.
- ¹⁸⁰ L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5998.
- ¹⁸¹ L. N. Lewis, R.J. Uriarte, N. Lewis, *J. Catal.* **1991**, 127, 67.
- ¹⁸² L. N. Lewis, J. Stein, K.A. Smith, a *Progress in Organosilicon Chemistry* (Eds.: B. Marcinec, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Langhorne, USA, 1995, p 263.
- ¹⁸³ B. Marcinec, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 15.
- ¹⁸⁴ (a) H. Brunner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 897; (b) I. Ojima, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 99; (c) H. Brunner, H. Nishiyama, K. Itoh a *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, Chapter 6.
- ¹⁸⁵ Per exemple, Y. Kiso, M. Kumada, K. Maeda, K. Sumitani, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 311 i 319.
- ¹⁸⁶ G.K.I. Magomedov, O.B. Shkol'nik, L.M. Khananashvili, L.I. Nakadize, M.G. Katsitazde, *Zh. Obshch Khim.* **1988**, 58, 104.
- ¹⁸⁷ Per exemple, P. Svoboda, M. Capka, J. Hetflejs, V. Chvalovsky, collect. *Czech. Chem. Commun.* **1972**, 37, 1585.
- ¹⁸⁸ A.N. Nesmeyanov, R.K. Friedlina, E.C. Chukovskaya, R.G. Petrov, A.B. Belyavsky, *Tetrahedron* **1962**, 17, 61.
- ¹⁸⁹ R.G. Austin, R.S. Paonessa, P.J. Gordano, M.S. Wrighton, *Inorganic and Organometallic Photochem. Adv Chem. Ser.* Vol. 168, American Chemical Society, Washington, DC, **1978**, p. 189.
- ¹⁹⁰ B. Marzinec, Z. Foltynowicz, M. Lewandowski, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 207.
- ¹⁹¹ M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, J. Hetflejs, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4787.
- ¹⁹² Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3890.
- ¹⁹³ A.J. Cornish, M.F. Lappert, G.L. Vilatovs, T.A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, 153.
- ¹⁹⁴ A. Millan, M.J. Fernandez, P. Bentz, P.M. Maitlis, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 89.
- ¹⁹⁵ B. Marcinec, H. Maciejewski, J. Mirecki, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 61.
- ¹⁹⁶ M. Tanaka, Y. Uchimaru, H.-J. Lautenschlager, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 1.
- ¹⁹⁷ J.Y. Corey, X.H. Zhu, *Organometallics* **1992**, 11, 672.
- ¹⁹⁸ F. Kakiuchi, Y. Tanaka, N. Chatani, S. Murai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 45.
- ¹⁹⁹ F. Kakiuchi, K. Nogami, N. Chatani, Y. Seki, S. Murai, *Organometallics* **1993**, 12, 4748.

2. Objectius

La creixent necessitat de conservar recursos i reduir subproductes a la indústria química ha portat a l'estudi generalitzat dels processos catalítics que donen lloc a productes d'alt valor afegit dintre de la Química Fina. Els últims anys han vist un increment substancial en l'aplicació de la catàlisi homogènia a processos industrials econòmicament importants,¹ i això ha esperonat els treballs encaminats a descobrir nous catalitzadors i nous processos catalítics. Tenint en compte que les necessitats actuals imposen uns requeriments d'activitat i selectivitat molt estrictes sobre els catalitzadors, encara no es disposa de criteris precisos per al seu disseny, ni tan sols d'una forma aproximada. Àdhuc en sistemes homogenis coneguts, és molt difícil fer cap tipus de predicció de com variaran els resultats en variar qualsevol de les variables: petites modificacions de l'entorn dels lligands, alteracions aparentment secundàries del substrat, de les condicions de temperatura i pressió, del solvent, etc. tenen gairebé sempre efectes importants i impredecibles en l'activitat i selectivitat del sistema catalític.²

Aquestes observacions emfatitzen la necessitat de preparar i estudiar nous complexos per tal d'estudiar-los com a catalitzadors. Amb tot, sembla clar que hi ha característiques que hauran d'afavorir l'activitat catalítica i la selectivitat en els productes. Les condicions que imposarem als nous complexos per ser avaluats com a catalitzador són de caire bastant general i comuns a la majoria dels sistemes catalítics.

La possibilitat d'obrir fàcilment una posició de coordinació per tal que el substrat s'apropi al centre catalític és la primera condició. Aquesta entrada a l'esfera de coordinació del metall per part del substrat com a lligand, es pot realitzar si el metall pot incrementar el seu número de coordinació o bé si existeixen lligands prou febles i dissociables, que puguin ser substituïts.

És interessant la presència de lligands reactius, especialment vers les reaccions d'inserció, com ara els hidrurs, perquè aquestes reaccions d'inserció són clau als processos catalítics.

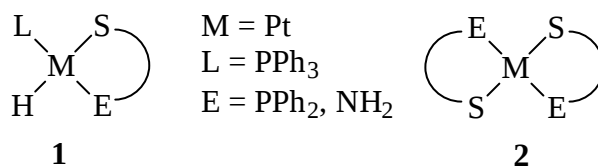
La selectivitat s'ha de veure afavorida per l'asimetria a l'entorn de coordinació del metall; així, s'exigirà que aquest entorn sigui asimètric.

Hi ha d'altres condicions importants que hauran d'acomplir aquests complexos, com per

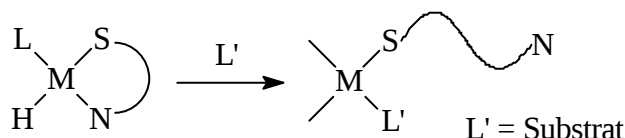
exemple l'existència d'estats d'oxidació diferents, prou estables per permetre l'addició oxidant de reactius com l'hidrogen, procés aquest molt important a la majoria de les reaccions catalítiques. Per tal de maximitzar les possibilitats d'èxit s'hauran de fer servir lligands de característiques anàlogues als presents en sistemes catalítics provats.

Com a primer objectiu d'aquest treball es proposa la síntesi d'una sèrie de complexos relacionats que compleixin les condicions exposades anteriorment per tal que, malgrat ser nous, mereixin ser avaluats com a catalitzadors.

S'han escollit els complexos de tipus **1** i **2** com a candidats per aquest estudi:



Els complexos de tipus **1** amb lligands fosfinotiolat tenen un lligand trifenilfosfina, que s'espera sigui prou làbil per ser substituït en condicions de catàlisi, com de fet ho és en altres sistemes catalítics, degut en part la seva baixa basicitat. En el cas dels complexos amb aminotiolats, és d'esperar que també el quelat es pugui obrir per deixar lliure una posició de coordinació:



En tot cas, també és possible que el substrate insaturat s'apropi al complex per una de les cares i formi un intermedi pentacoordinat. Els complexos de tipus **1** tenen un entorn de coordinació molt asimètric, que conserva solament el pla molecular com a pla de simetria (simetria idealitzada), i la seva estructura és tal que la introducció de centres quirals als carbonis de l'anell quelat trenca aquest pla d'una manera controlada.

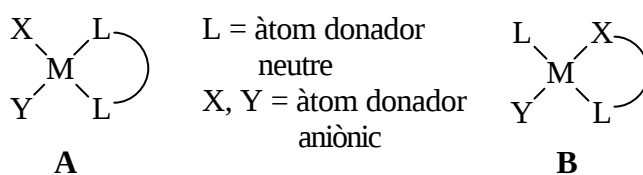
Es prepararan complexos del tipus **1** amb E=NH₂, PPh₂, per tal d'estudiar les diferències entre aquest tipus d'àtom donador, amb importants diferències estèriques i

electròniques. Per exemple, és d'esperar que els lligands fosfinotiol s'enllacin fortament al metall, i així els corresponents complexos reaccionin més aviat per la banda dels altres lligands. En canvi, en el cas dels aminotiolats, el nitrogen hauria de ser l'àtom més feblement enllaçat al metall i conseqüentment, la dissociació del quelat seria una via de reactivitat important.

Els complexos de tipus **2** tenen importància per aquest projecte per tal d'estudiar la influència relativa dels lligands monodentats (L,H) en comparació als lligands quelats (S-E).

Els lligands fosfinotiolat es poden comparar amb les difosfines, lligands de la màxima importància en catàlisi; en ambdós casos tenim lligands quelats amb àtoms donadors tous veïns a la taula periòdica. Amb tot, les diferències són prou importants: uns són aniònics i els altres són neutres; també el sofre és substancialment diferent al fòsfor en els aspectes estèrics (menor substitució) i electrònics, degut a la presència de parells d'electrons no compartits.

A la química dels compostos neutres de platí (II) són relativament comuns els complexos amb lligands quelats neutres i lligands monodentats aniònics **A**



i poc comuns els complexos que incorporen l'àtom donor aniònic al cicle quelat. Per aquesta raó també és interessant estudiar les propietats i la reactivitat dels complexos de tipus **B**, especialment les seves possibles aplicacions en catàlisi.

En relació a l'interès i actualitat dels lligands fosfinotiol, es pot comprovar com, després de 30 anys de la publicació de la patent del $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (F.P. 1, 401, 930/1965), alguns complexos de rodi amb aquest lligand s'han fet servir i s'han patentat el 1995 per a la carbonilació catalítica del metanol.³

Com a segon objectiu d'aquest treball, s'estudiarà la capacitat catalítica dels complexos sintetitzats en les reaccions d'hidroformilació i d'hidrosililació de l'estirè. S'estudiarà l'efecte de diferents paràmetres de reacció (pressió, temperatura, cocatalitzador, etc.) en la conversió i en la regioselectivitat, quimioselectivitat i, si és el cas, enantioselectivitat de les reaccions. Es

realitzarà un estudi comparatiu de l'eficàcia dels complexos fosfinotiolat i aminotiolat, així com l'estudi comparatiu d'aquests sistemes catalítics amb altres sistemes clàssics basats en Pt(0) i Pt (II).

¹ : (a) B. Cornils, W.A. Herrmann, a *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann Ed. VCH **1996**, 1, 29-104; (b) P.W.N.M. van Leeuwen, G. van Koten a Catalysis Moulajn, J.A.; W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen Ed. Elsevier **1993**, 199-222 (c) I. Tkatchenko a *Comprehensive Organometallic Chemistry*. G. Wilkinson, Ed. Pergamon **1982**, 8, 115-159

² : (a) O.R. Hughes, D.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6636; (b) J.D. Unruh, J.R. Cristenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, 14, 19; (c) J.D. Unruh, J.R. Cristenson, O.R. Hughes, D.A. Young in *Chem. Ind., Catalysis of Organic Reactions* Vol 5 (Ed.: W.R. Moser) Marcel Dekker, New York, **1981**, p. 309.

³ : M. J. Baker, J.R. Dilworth, J.G. Sunley, N. Wheatley. Eur. Pat. Appl. EP 632, 006; BP Chemicals Ltd. -CA **1995**, 122: 164060h

J.R. Dilworth, J.R. Miller, N. Wheatley, M.J. Baker, J. G. Sunley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1579

M. J. Baker, M.M. Giles, A.G. Orpen, M.J. Taylor, R.J. Watt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 197.

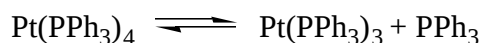
3. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS DE Pt (II)

3.1 HIDRURS COMPLEXOS

3.1.1 Precursors metàl·lics

El precursor metàl·lic escollit ha estat el tetrakis(trifenilfosfina)platí (0) perquè és fàcilment sintetitzable,ⁱ però també per la seva versatilitat sintètica.

Aquest complex es va descriure per primer cop l'any 1958,ⁱⁱ i les ressenyes més antigues de la seva reactivitat són de l'any 1968.ⁱⁱⁱ La propietat més important que presenta aquest complex per als nostres interessos és la capacitat de dissociar una trifenilfosfina produint un complex insaturat coordinativament (de 16 electrons).^{iv}



A temperatura ambient aquesta reacció té lloc ràpidament en dissolvents com benzè o toluè^v provocant que a l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compost s'observi una banda ampla a 38.6 ppm amb una $\Delta\nu_{1/2}$ d'aproximadament 780 Hz (Figura 3.1).

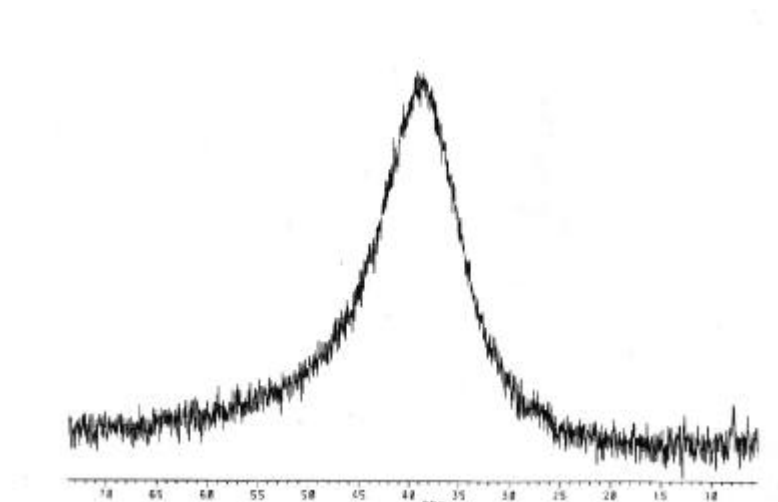


Figura 3.1: Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.92 MHz) del $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ en benzè a temperatura ambient.

La gran amplada de banda és deguda a l'equilibri de dissociació, que a temperatura ambient es produeix a una velocitat semblant a la d'adquisició de dades de la tècnica de RMN. No s'observen acoblaments fòsfor-platí ni fosfina lliure. L'espectre és dependent de la

temperatura^{vi} i el procés dinàmic en dissolució es pot congelar a -70°C obtenint-se un singlet a $\delta = 49.3$ ppm amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt amb $J(\text{Pt-P}) = 4438$ Hz.⁴

L'espectre d'infraroig en pastilla de KBr presenta els senyals característics dels grups aromàtics dels fenils i de la trifenilfosfina coordinada (Figura A1 de l'annex).

La tendència a dissociar-se és tan alta que per recristal·lització s'arriba a obtenir el complex de 16 electrons on la trifenilfosfina dissociada queda ocluida en la xarxa tridimensional formada pel tris(trifenilfosfina)platí (0).^{vii, viii}

La importància sintètica d'aquest equilibri rau en la versatilitat del complex de 16 electrons com a producte de partida en nombrosos processos com per exemple la protonació per donar $[\text{PtHL}_3]^+$, l'addició oxidativa de HX per donar $[\text{PtHXL}_2]$, abans esmentada, o la substitució amb carborans, alquens i alquins (L') per donar complexos del tipus $[\text{PtL}_2\text{L}']$.⁴ Algunes de les reaccions més significatives es veuen exemplificades a la Figura 3.2.

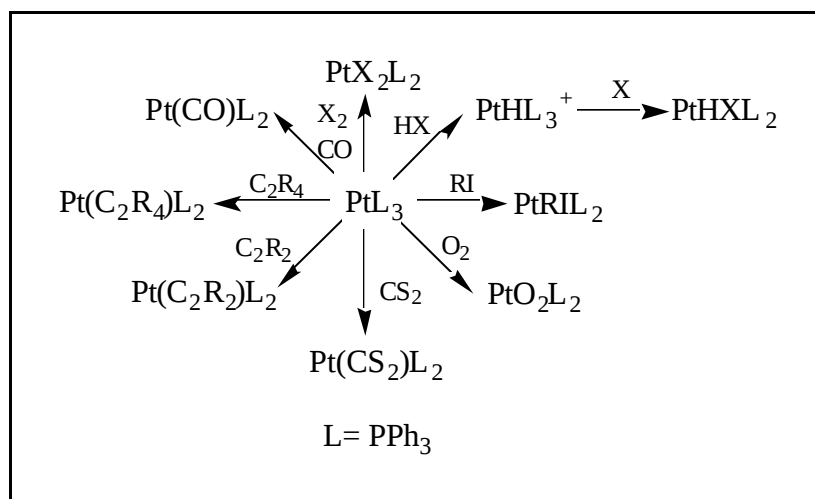


Figura 3.2: Exemples de reaccions del complex $[\text{PtL}_3]$

3.1.2 Obtenció dels lligands

Formen part dels objectius d'aquest treball l'obtenció de complexos hidrur de Pt (II) amb lligands quelats aminotiolat i fosfinotiolat. Els lligands utilitzats són els corresponents aminotols i fosfinotols (Figura 3.3).

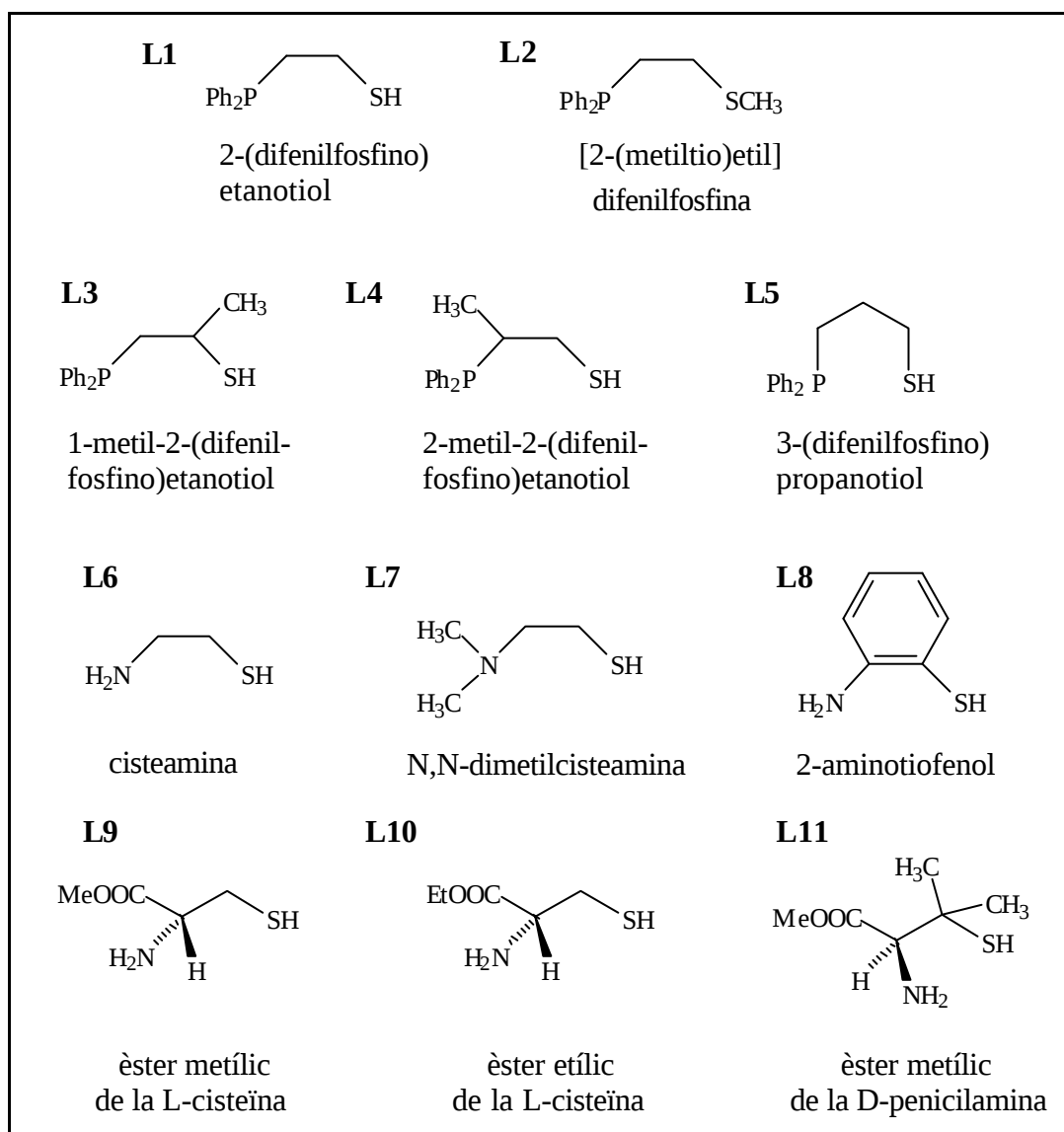


Figura 3.3: Lligands assajats.

Tot i que els lligands aminotiol són comercials, alguns s'han hagut de tractar abans de la seva utilització. Així, la cisteamina és un producte molt higroscòpic i abans de ser utilitzat cal

assecar-lo.

Els lligands aminotiol **L6**, **L9**, **L10** (Figura 3.3) es presenten comercialment com a clorhidrats i el grup amino s'ha d'alliberar abans de ser utilitzats. Per aconseguir aquest propòsit el producte comercial s'ha tractat amb una quantitat estequiomètrica de tert-butoxid potàssic en metanol (Figura 3.4, exemple per al lligand **L9**). El compost 2-aminotiol es pot recuperar per evaporació a sequedat i extracció amb toluè. Finalment, el 2-aminotiofenol, **L11** es presenta comercialment pur i anhidre, raó per la qual no necessita cap tractament previ abans de la seva utilització.

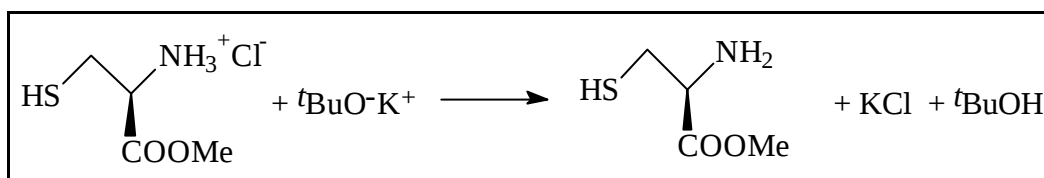


Figura 3.4: Exemple de reacció de desclorhidratació per al lligand **L9**.

Pel que respecta als lligands fosfinotiol i fosfinotioèter, aquests no són comercials i han hagut de ser sintetitzats per obertura del sulfur d'etilè, propilè o trimetilè respectivament amb la quantitat estequiomètrica d'un difenilfosfur metàl·lic^{ix} en dissolució de THF anhidre, en atmosfera inert i a baixa temperatura (entre -78 i 0°C) (Figura 3.5, exemple d'obertura del sulfur d'etilè).

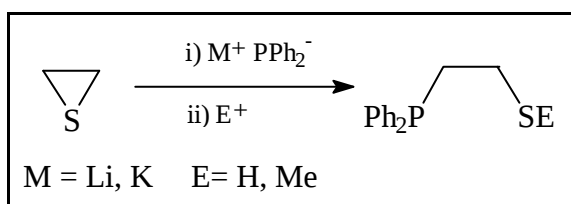
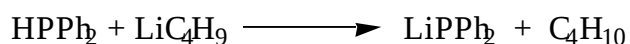


Figura 3.5: Reacció d'obtenció dels lligands 2-(difenilfosfino)etanotiol, **L1** i [2-(metiltio)etil]difenilfosfina, **L2**.

Per a la major part de les síntesis realitzades s'ha utilitzat el difenilfosfur lític sintetitzat *in situ* per tractament estequiomètric de la difenilfosfina amb n-butil·liti.



Recentment, la firma Aldrich ha comercialitzat el difenilfosfur potàssic en dissolució 0.5

M en THF. Tot i que aquest nou reactiu simplifica el procés, tots dos mètodes són igualment vàlids. El canvi de la sal de liti a sal de potassi no modifica el rendiment de la reacció. Un cop obert el tiorà o el tiorà corresponent, el tractament amb medi àcid genera els lligands fosfinotiois (**L1**; Figura 3.5 i **L5**, Figura 3.9). En canvi, el tractament amb iodur de metil genera el lligand fosfinotioèter (**L2**; Figura 3.5).

En l'obertura del sulfur d'etilè o del sulfur de trimetilè no apareixen problemes de regioselectivitat i el lligand desitjat es pot recuperar en un rendiment superior al 70 % per destil·lació a pressió reduïda (Figura 3.5 i Figura 3.9).

L'espectroscòpia de RMN confirma les estructures proposades per aquests lligands. L'espectre de protó del 2-(difenilfosfino)etanotiol mostra un grup complex de senyals entre 7 i 8 ppm corresponent als deu protons aromàtics del grup difenilfosfino. Entre 2.3 i 2.7 ppm s'observen dos multiplets de segon ordre corresponents als quatre protons alifàtics del grup etanotiol (Taula 3.1 i Figura 3.6).

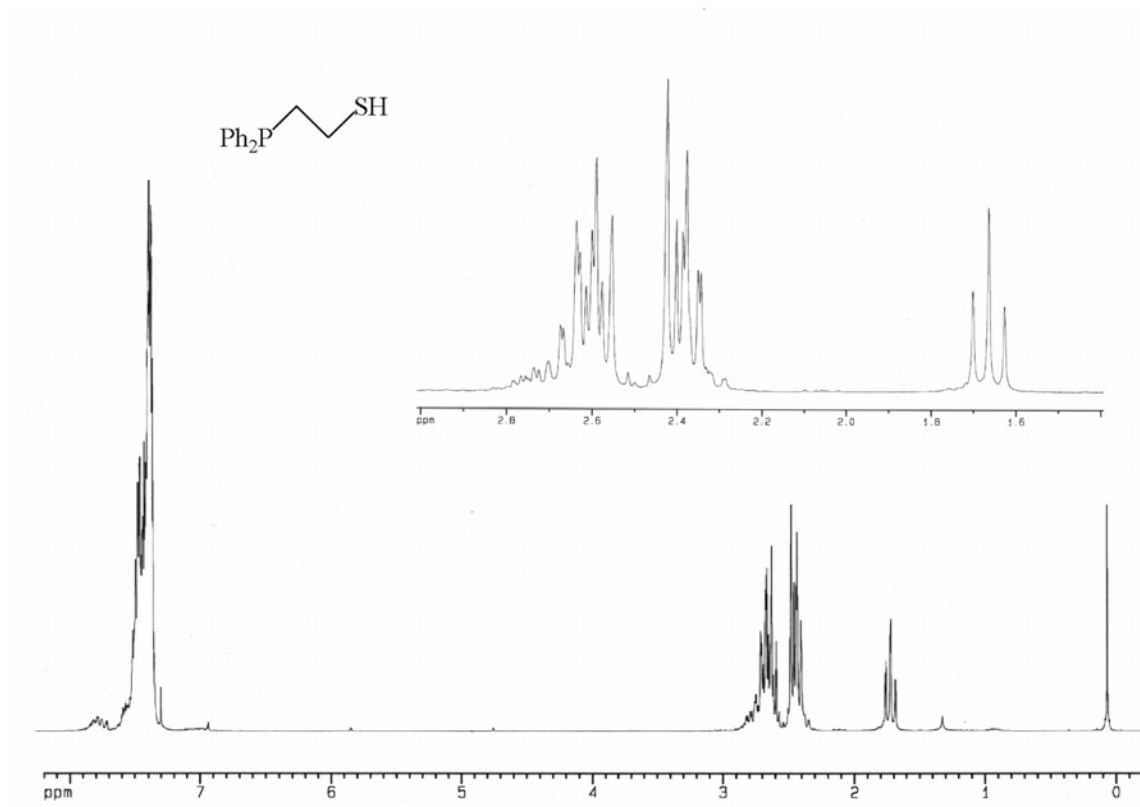
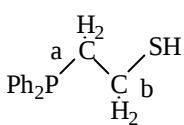


Figura 3.6: Espectre de RMN de ^1H (200.13 MHz) del lligand **L1** en CDCl_3 a temperatura ambient.

Taula 3.1: Dades de RMN del lligand **L1** en CDCl_3 a temperatura ambient.

¹ H			
Lligand L1 en CDCl ₃ a 298K			
			
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
SH	1.65	(td)	J(SH-H _b) = 7.6 J(SH-PPh ₂) = 1.0
Ha	2.3-2.4	(m)	
H _b	2.5-2.7	(m)	
H _{ar}	7-8	(m)	
¹³ C			
¹³ C	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
C _a	21.28	(d)	J(C _a -PPh ₂) = 21.7
C _b	33.23	(d)	J(C _b -PPh ₂) = 14.5
C _{ar}	125-135	(m)	
³¹ P			
³¹ P	δ[ppm]	multi.	
PPh ₂	-17.97	(s)	

El multiplet a 2.3-2.4 s'assigna al metilè enllaçat al fòsfor i el multiplet a 2.5-2.7 al metilè enllaçat al sofre. El protó del tiol apareix a 1.65 ppm com a triplet de doblets, per acoblament amb un grup metilè ($J=7.6$ Hz) i un acoblament a llarga distància amb el fòsfor del grup difenilfosfino.

A l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ els carbonis metilènics apareixen com a doblets per acoblament amb el fòsfor (Figura A2 de l'annex). L'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura A3 de l'annex) mostra un únic senyal a -17.97 ppm, indicatiu d'una sola espècie que conté fòsfor. L'assignació de l'espectre es troba a la Taula 3.1.

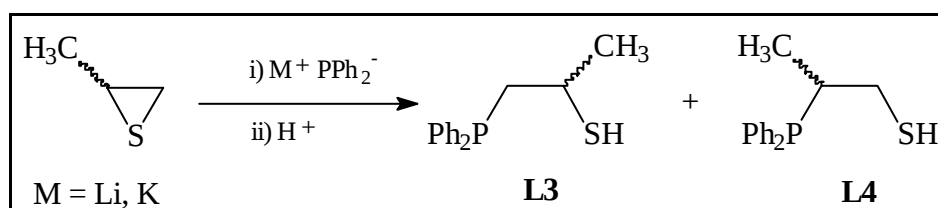
Per al lligand [2-(metiltio)etil]difenilfosfina, **L2**, l'espectre de protó (Taula 3.2 i Figura A4 de l'annex) és similar al del lligand fosfinitiol **L1**, a excepció de l'aparició del metil del tioèter com un singlet a 2.09 ppm, i la desaparició del senyal del tiol.

A l'espectre de carboni-13 (Taula 3.2, Figura A5 de l'annex), els carbonis del metilè apareixen desdoblats per acoblament amb el fòsfor, com en el fosfinitiol anterior. El metilè apareix en forma de singlet a 16.46 ppm. En l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Taula 3.2 i Figura A6 de l'annex) s'observa un sol senyal a -16.31 ppm.

Taula 3.2: Dades de RMN del lligand **L2** en CDCl_3 a temperatura ambient.

¹ H			
Lligand L2 en CDCl ₃ a 298K			
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
Ha	2.2-2.4	(m)	
Hb	2.4-2.8	(m)	
HCH	2.09	(s)	
₃ H _{ar}	7-8	(m)	
¹³ C			
¹³ C	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
Ca	30.62	(d)	J(Ca-PPh ₂) = 21.2
Cb	28.31	(d)	J(Cb-PPh ₂) = 9.5
CCH	15.46	(s)	
₃ C _{ar}	125-140	(m)	
³¹ P			
³¹ P	δ[ppm]	multi.	
PPh ₂	-16.31	(s)	

L'interès en obtenir nous lligands asimètrics ens ha portat a estudiar l'obertura per part del sulfur de propilè (racèmic). Per a aquest tiirà són possibles dues obertures diferents: introducció de la fosfina en el carboni tiirànic menys substituït o introducció de la fosfina en el carboni més substituït. (Figura 3.7)


Figura 3.7: Reacció de l'obertura del sulfur de propilè.

En un article publicat recentment^x els autors preparen el lligand amb introducció al carboni tiirànic menys substituït amb un rendiment del 67%. Cal dir, però, que no donen una explicació per aquest resultat. Malgrat això, els estudis realitzats al nostre laboratori indiquen

que l'apertura del sulfur de propilè produeix una mescla de dos regioisòmers possibles, amb una relació propera al 50% que no han pogut ser separats per destil·lació.

Amb la intenció de millorar el rendiment en algun dels dos regioisòmers s'han realitzat estudis addicionals. Així, per augmentar la regioselectivitat en el producte S_{N2} 1-metil-2-(difenilfosfino)etanotiol (**L3** segons la Figura 3.3) s'ha disminuït la nucleofilia del reactiu fosforat utilitzant directament la difenilfosfina amb activació tant tèrmica com fotoquímica. En aquest cas, però, la reacció no té lloc.

Per una altra part també s'ha intentat augmentar la regioselectivitat en el producte S_{N1} 2-metil-2-(difenilfosfino)etanotiol (**L4** segons la Figura 3.3) tractant inicialment el sulfur de propilè amb un equivalent d'un àcid de Lewis (BF_3 , $FeCl_3$) i afegint després el nucleòfil. Els resultats obtinguts d'aquestes reaccions no demostren cap canvi apreciable en la relació de regioisòmers obtinguts.

Tot i que per aquest treball no ha estat possible l'obtenció de cap dels regioisòmers purs, en el nostre laboratori es continua aquest estudi.

Els lligands **L1**, **L2** i **L3** formaran cicles de cinc àtoms en enllaçar-se com a quelat als metalls. És ben conegut que el nombre d'àtoms del cicle quelat afecta l'estabilitat i la possibilitat de dissociació d'un dels terminis del lligand (Figura 3.8).

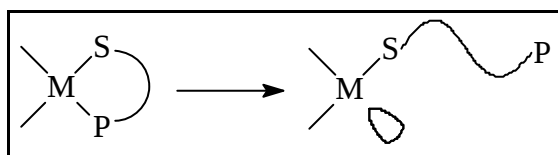


Figura 3.8: Dissociació d'un dels terminis del quelat

També la mida de l'anell afectarà els angles d'enllaç del sofre i el fòsfor. Per aquestes raons es considerarà important estudiar un quelat amb un àtom més, és a dir, capaç de formar un cicle de sis membres. La preparació d'aquest lligand va ser descrita per primer cop l'any 1973^{xi} però al nostre laboratori hem desenvolupat un mètode alternatiu molt més eficaç.

L'atac del difenilfosfur sobre el sulfur de trimetilè es produeix selectivament sobre els carbonis veïns al sofre donant un sol producte, el lligand 3-(difenilfosfino)-propanotiol (Figura 3.9)

A l'espectre de RMN de ^1H del lligand 3-(difenilfosfino)propanotiol els protons alifàtics surten amb molt bona resolució (Figura 3.10 i Taula 3.3).

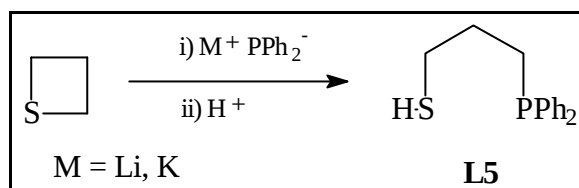


Figura 3.9: Reacció d'obertura del sulfur de trimetilè.

El protó del tiol és un triplet a 1.33 ppm, per acoblament amb el metilè unit a sofre. Els protons del metilè unit a sofre, equivalents, surten a 2.61 ppm, en forma de quadruplet donat que les constants d'acoblament amb el metilè central i el tiol són similars.

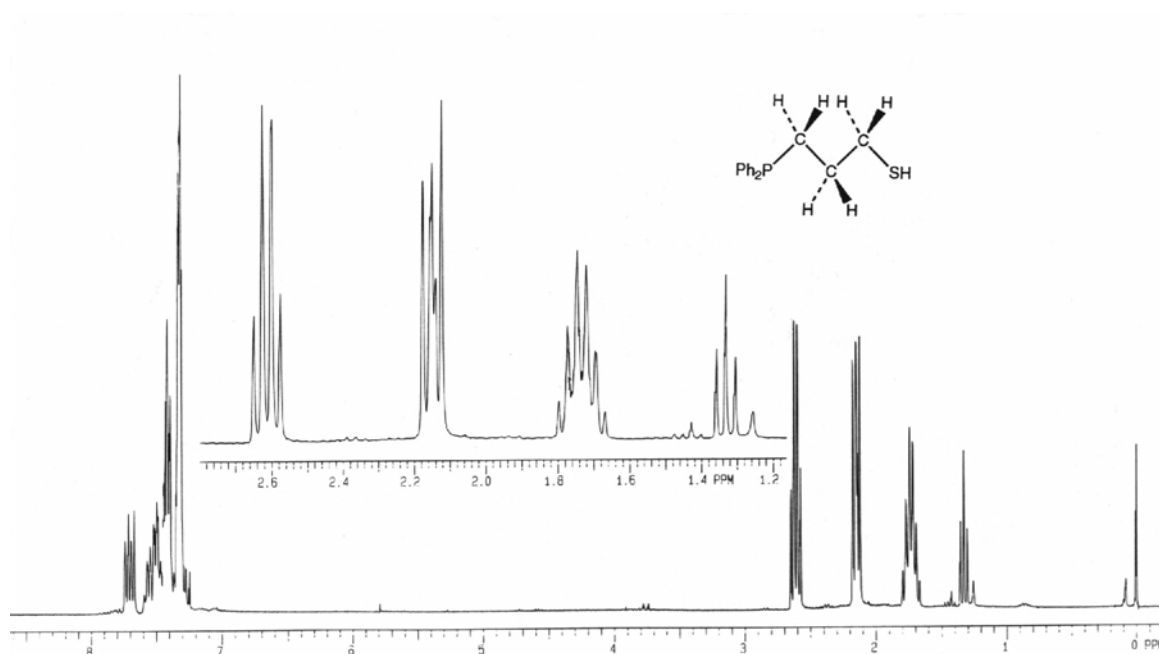


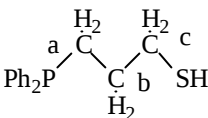
Figura 3.10: Espectre de RMN de ^1H (300 MHz) del lligand **L4** en CDCl_3 a temperatura ambient.

El metilè unit al grup difenilfosfino apareix a 1.73 ppm com un triplet desdoblats. Aquest senyal es forma per acoblament amb els dos protons del grup metilè veí, de la mateixa magnitud, i l'acoblament amb el fòsfor apreciablement menor.

Finalment, el metilè central apareix cap a 2.14 ppm i produeix a l'espectre de protó un multiplet amb una estructura força complicada. Els tres metilens de la cadena alifàtica del lligand s'observen com a doblets a l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Taula 3.3 i figura A7 de l'annex). Aquest

desdoblament s'atribueix a l'acoblament amb el fòsfor del grup difenilfosfina que apareix com un singlet a -16.83 ppm en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura A8 de l'annex).

Taula 3.3: Dades de RMN del lligand **L5** en CDCl_3 a temperatura ambient.

¹ H			
Lligand L5 en CDCl ₃ a 298K			
			
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
SH	1.33	(t)	J(SH-Hc) = 8.0
Ha	1.73	(m)	
Hb	2.14	(m)	
Hc	2.61	(q)	
Har	7-8	(m)	
¹³ C			
¹³ C	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
Ca	25.81	(d)	J(Ca-PPh ₂) = 14.6
Cb	26.68	(d)	J(Cb-PPh ₂) = 12.2
Cc	30.24	(d)	J(Cc-PPh ₂) = 17.3
Car	125-135	(m)	
³¹ P			
³¹ P	δ[ppm]	multi.	
PPh ₂	-16.82	(s)	

Els lligands fosfinotols **L1**, **L2**, **L3**, **L4** i **L5** (Figura 3.3) es presenten com líquids incolores a temperatura ambient. A l'espectre d'infraroig dels complexos **L1** i **L5**, realitzats en film sobre finestres de NaCl, apareixen els senyals corresponents als cicles aromàtics dels grups difenilfosfino, així com els senyals assignats a la cadena alifàtica (Taula 3.4 i figures A9 i A10 de l'annex). Per al lligand **L1** el senyal del tiol és molt feble i es veu emmascarat per la banda de CO_2 de l'aire.

Taula 3.4: Dades d'IR dels lligands **L1** i **L5**.

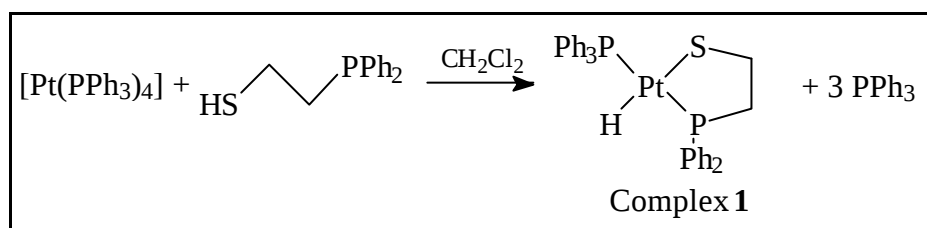
Lligand, número:	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{P(Ph)}_2$, L1	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P(Ph)}_2$, L5
Assignació	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}
C-H st. (ar)	3070 (mi), 3052 (mi)	3070 (mi), 3053 (mi)
C-H st. (al)	2955 (de), 2928 (mi)	2932 (de), 2854 (mi)
S-H st.		2327 (de)
C=C st.	1480 (mi)	1481 (mi)

P-C i C-H δ (ar)	1433 (in), 741 (in), 696 (in)	1434 (in), 740 (in), 696 (in)
-------------------------	-------------------------------	-------------------------------

3.1.3 Complexos de platí (II) amb lligands hidrur, fosfinotiolat i trifenilfosfina

3.1.3.1 Hidrur 2-(difenilfosfino)etanotiolat(trifenilfosfina)platí (II)

L'addició d'un equivalent de 2-(difenilfosfino)etanotiol sobre una dissolució de tetrakis(trifenilfosfina)platí (0) en diclorometà anhidre i en atmosfera inert produeix immediatament, àdhuc a baixa temperatura, el corresponent complex hidrur fosfinotiolat trifenilfosfina Pt (II) (Complex 1).



Aquest complex s'aïlla com un sòlid microcristal·lí blanc amb un rendiment del 70% i es pot purificar per recristal·lització en diclorometà / èter etílic. Mostra estabilitat a l'aire només quan està completament sec.

Un punt crític d'aquesta reacció és l'estequiometria. Si el lligand s'afegeix en defecte, s'obté una mescla del complex hidrur i producte de partida. A la pràctica aquesta mescla és impossible de separar. Per contra, si s'afegeix un excés de fosfinotiol s'obté una mescla del mateix hidrur i el complex $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (veure secció 3.2.2), també molt difícil de separar si el segon complex està present en quantitats apreciables.

El complex **1** ha estat caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN obtenint-se també resultats satisfactoris en l'anàlisi elemental.

L'espectre d'IR, realitzat en pastilla de KBr, presenta els senyals corresponents a les estructures dels lligands trifenilfosfina i fosfinotiolat i un senyal característic a 2082 cm^{-1} que

s'assigna a la vibració de tensió ν (Pt-H) (Taula 3.5 i Figura 3.11).

Taula 3.5: Dades d'IR en pastilla de KBr del complex **1**.

Complex, número [HPt(SCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(PPh ₃)] 1	
Assignació	ν , cm ⁻¹
C-H st. (ar)	3047 (m), 3006 (m)
C-H st. (al)	2924 (m), 2852 (m)
Pt-H st.	2082 (in)
C=C st.	1430 (in)
C-P st. i C-H δ (ar)	1098.6 (in), 747.1 (in), 699.6 (in), 510.0 (in)

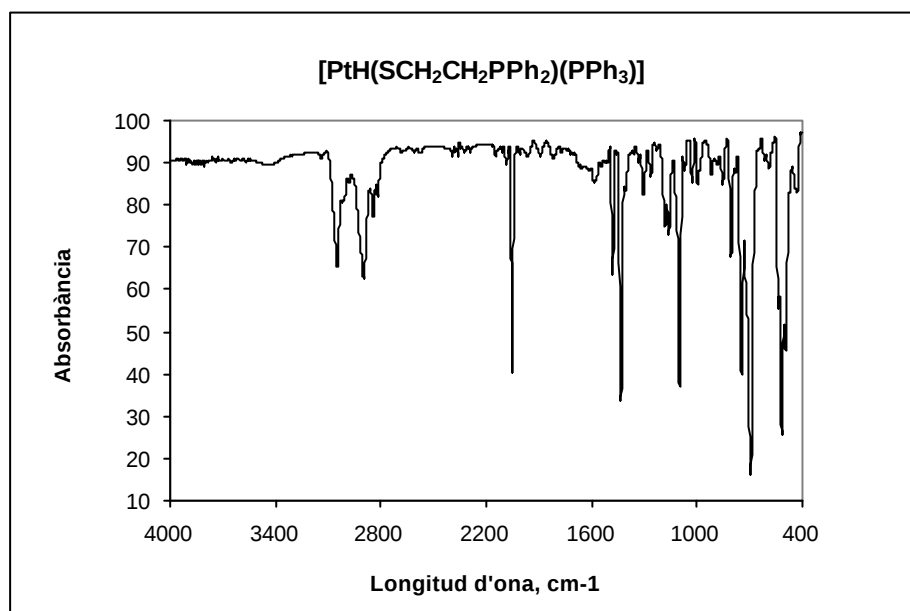


Figura 3.11: Espectre d'IR en pastilla de KBr del complex **1**.

La presència del lligand hidrur a la molècula queda confirmada per l'existència a l'espectre de RMN de protó de senyals, encara que bastant complexos, a camps alts (entre -4 i -8 ppm) (Taula 3.6 i Figura 3.12). L'espectre de protó en CD₂Cl₂ a temperatura ambient mostra dos senyals d'hidrur diferents centrats a -4.43 i a -7.31 ppm, essent el més intens el que surt a camps més alts. La presència de dos grups de senyals s'interpreta per la presència de dos isòmers hidrur diferents, **1a** i **1b**. Ambdós hidrurs s'observen enllaçats a platí i acoblats a fòsfor.

El senyal a -4.43 ppm és un triplet de doblets de doblets (Figura 3.12) on les components del triplet guarden una relació d'intensitats 1/4/1. Aquesta proporció indica que les

components exteriors són els satèl·lits de ^{195}Pt , és a dir, els senyals corresponents als hidrògens units a isòtops ^{195}Pt (nucli actiu en RMN amb spin 1/2) amb una constant d'acoblament $J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 937.8 \text{ Hz}$ (Taula 3.6), mentre que el senyal central correspon als hidrògens units a isòtops de platí no actius en RMN.

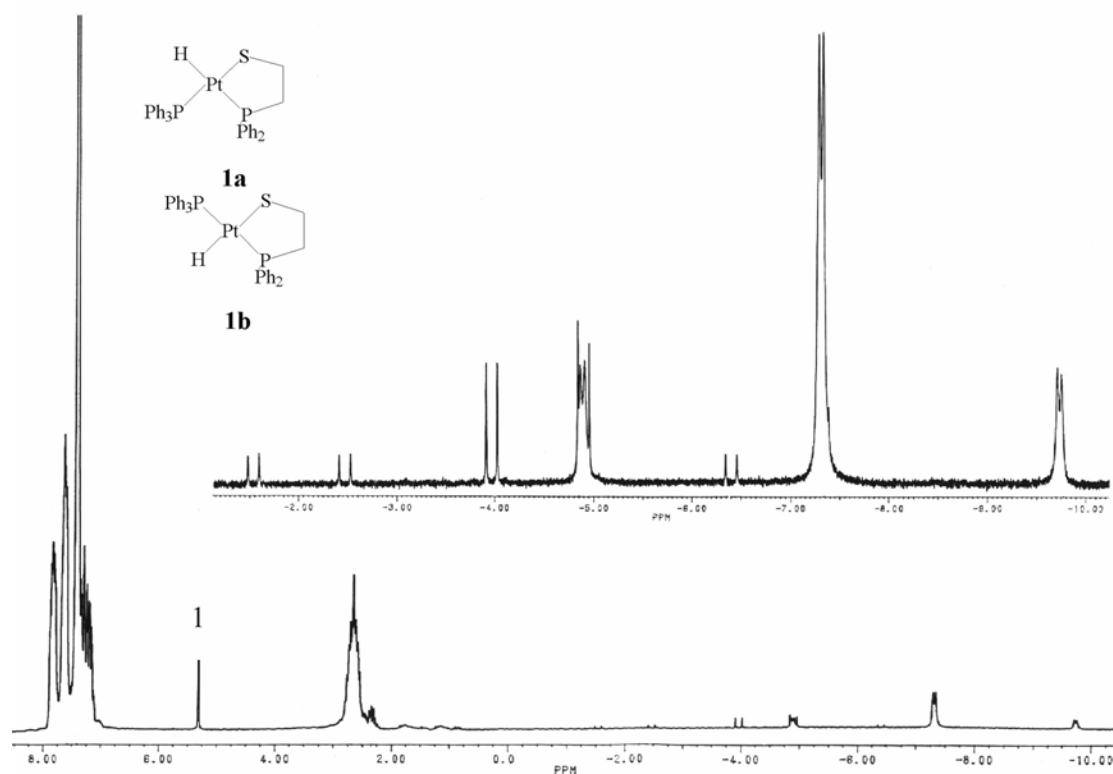


Figura 3.12: Espectre de RMN de ^1H (200.13 MHz) en CD_2Cl_2 del compost **1a** a temperatura ambient. 1: Residual de CH_2Cl_2 .

Taula 3.6: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del complex **1a** a temperatura ambient.

^1H			
Complex 1a en CD_2Cl_2 a 298K			
^1H	δ [ppm]	multi.	J [Hz]
HPt	-4.43	(dd)*	$J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 937.8$ $J(\text{H}-\text{PPh}_2) = 186.2$ $J(\text{H}-\text{PPh}_3) = 22.9$
Hal	2.2-3.0	(m)	* Amb satèl·lits de ^{195}Pt
Har	7-8	(m)	

El desdoblament d'aquest senyal a -4.43 ppm en un doblet de doblets, amb constants d'acoblament de 186.2 Hz i 22.9 Hz indica la presència a la molècula de dos àtoms de fòsfor diferents, es tracta dels corresponents als lligands trifenilfosfina i 2-(difenilfosfino)etanotiol. Els valors de les constants d'acoblament ^{31}P - ^1H (186.2 i 22.9 Hz) indiquen que el lligand hidrur es troba situat en *cis* a un fòsfor i en *trans* a l'altre forçant, per tant, el posicionament *cis* dels dos fòsfors. Segons això l'estructura és la dibuixada a la Figura 3.13.

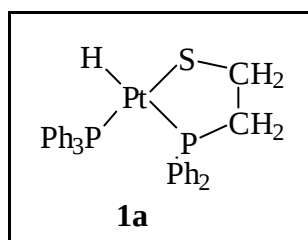


Figura 3.13: Estructura del complex **1a**.

No és habitual considerar una estructura amb l'hidrur en *trans* a la trifenilfosfina degut a la natura del lligand quelat. Malgrat això, l'espectre de fòsfor acoblat a protó demostra que en **1a** l'hidrur està en *trans* al fòsfor del quelat i *cis* a la trifenilfosfina (Figura A11 de l'annex).

A l'espectre de RMN de ^1H a temperatura ambient (Figura 3.12) s'observa un segon senyal d'hidrur a camps més alts centrat a -7.31 ppm i que és molt més intens que el primer. Aquest senyal és un triplet de doblets de bandes una mica amples on les components exteriors del triplet corresponen als satèl·lits de ^{195}Pt amb una $J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 969.7$ Hz tal com indica la relació d'intensitats 1/4/1 (Taula 3.7). L'isòmer **1b**, majoritari, és el responsable d'aquests senyals. L'amplada de les bandes i el fet de que només s'observi una constant d'acoblament protó-fòsfor indica un comportament dinàmic.

Taula 3.7: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del compost **1b** a temperatura ambient.

^1H			
Complex 1b en CD_2Cl_2 a 298K			
^1H	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
PtH	-7.31	(d)*	$J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 969.7$ $J(\text{H}-\text{P}) = 8.8$
Hal	2.2-3.0	(m)	

Har	7-8	(m)	* Amb satèl·lits de ^{195}Pt
-----	-----	-----	---------------------------------------

En baixar la temperatura, el senyal d'hidrur corresponent a aquesta espècie en l'espectre de protó inicialment s'eixampla arribant a perdre la seva estructura fina (doblet) a -40°C (Figura 3.14).

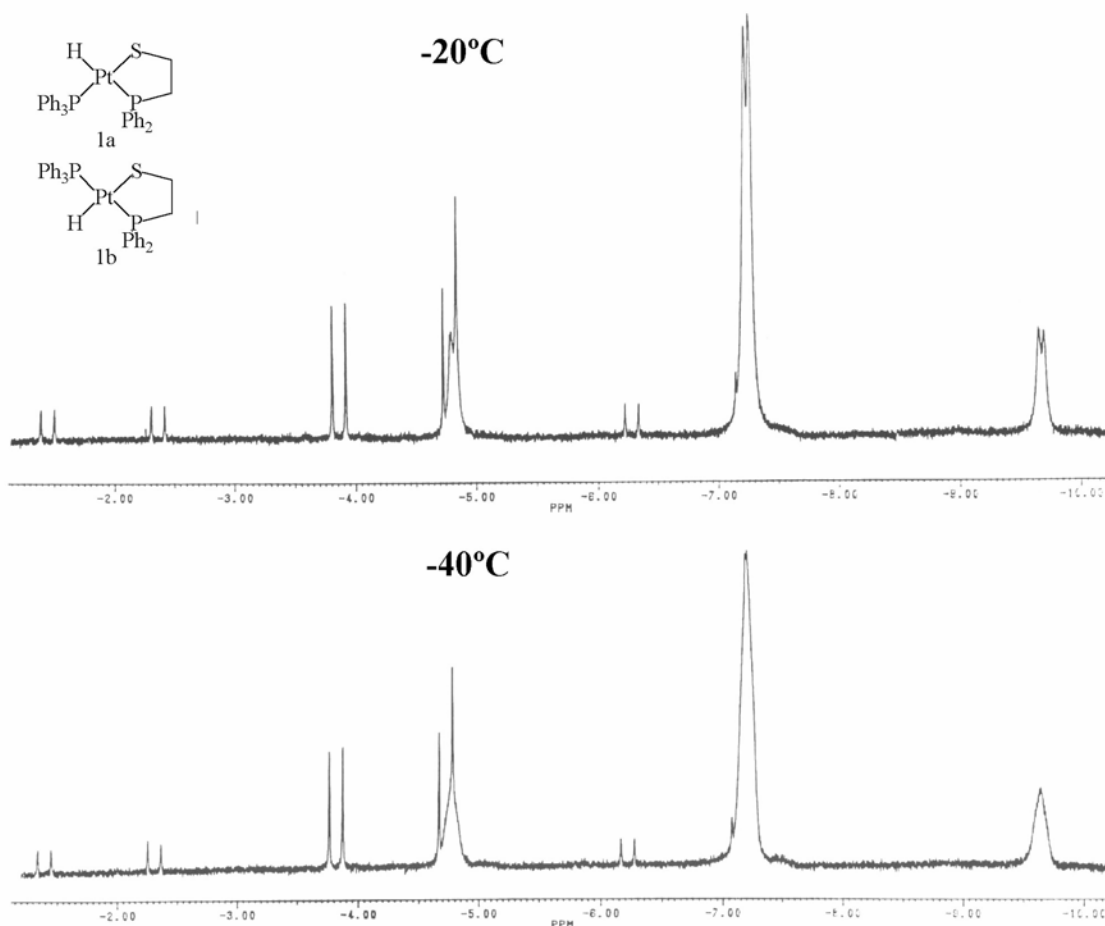


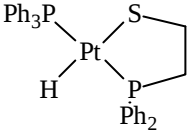
Figura 3.14: Espectres de ^1H RMN (200.13 MHz) en CD_2Cl_2 a -20°C i a -40°C del complex **1**.

A partir d'aquesta temperatura el senyal es comença a resoldre i a -60°C apareix com a doblet de doblets [$J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16.8$ Hz i $J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.7$ Hz] (Taula 3.8, Taula 3.9 i Figura 3.16) amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt , el que indica la presència de dos àtoms de fòsfor a la molècula.

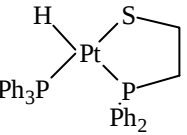
Donades les constants d'acoblament $^1\text{H}-^{31}\text{P}$, els dos àtoms de fòsfor estan en posició *cis* respecte de l'hidrur, el que força la posició *trans* entre ells. Segons això, l'estructura d'aquest

complex majoritari és la representada a la Figura 3.15.

Taula 3.8: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del complex **1b** a -60°C .

^1H			
Complex 1b en CD_2Cl_2 a 213K			
			
^1H	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
HPt	-7.18	(d)*	$J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 977.9$ $J(\text{H}-\text{P}) = 16.8$ (cis) $J(\text{H}-\text{P}') = 9.7$ (cis)
Hal	2.1-3.0	(m)	* Amb satèl·lits de ^{195}Pt
Har	7-8	(m)	

Taula 3.9: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del complex **1a** a -60°C .

^1H			
Complex 1a en CD_2Cl_2 a 213K			
			
^1H	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
HPt	-4.15	(dd)*	$J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 967.0$ $J(\text{H}-\text{PPh}_2) = 182.8$ $J(\text{H}-\text{PPh}_3) = 22.0$
Har	2.1-3.0	(m)	* Amb satèl·lits de ^{195}Pt
Hal	7-8	(m)	

Aquesta estructura és la que esperàvem per al complex si es té en compte que les fosfines en posició *cis* han de tenir un alt grau de repulsió estèrica i que l'addició oxidativa sobre $\text{Pt}(0)$ finalitza generalment amb els dos components addicionats en posició *trans*.

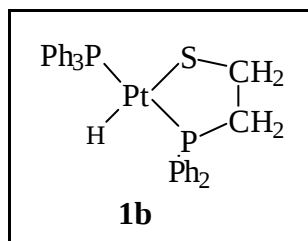


Figura 3.15: Estructura del complex **1b**.

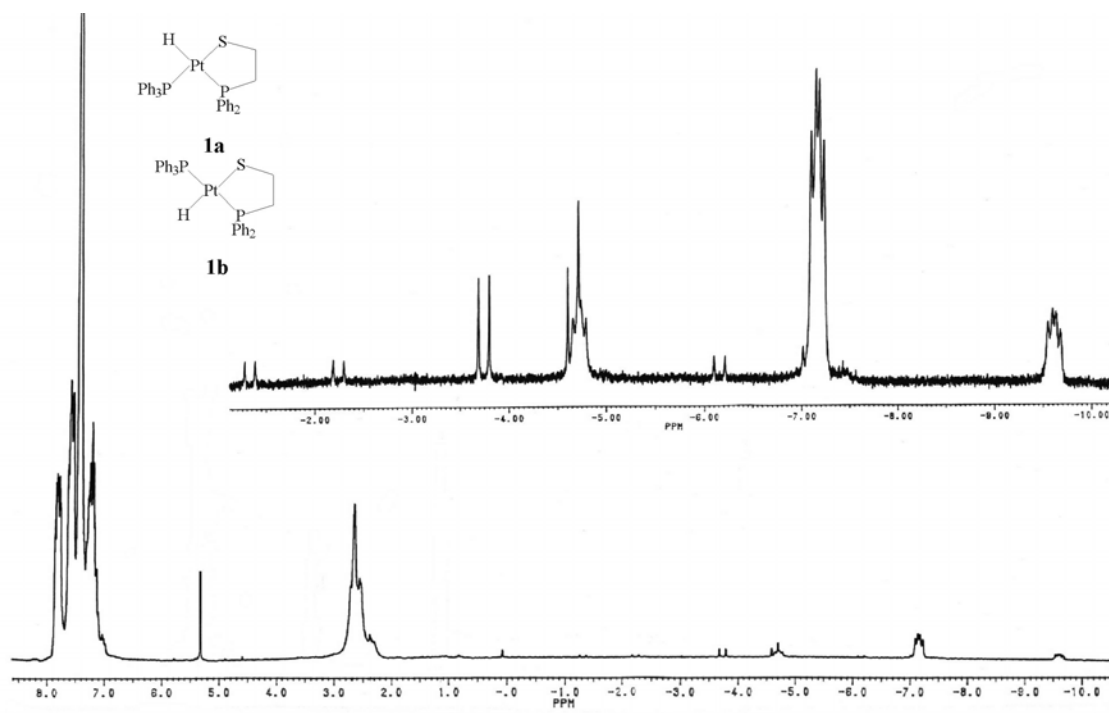


Figura 3.16: Espectre de ^1H RMN (200.13 MHz) en CD_2Cl_2 a -60°C del complex **1**.

L'espectre de RMN de fòsfor-31 completament desacoblat de protó $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirma l'existència de dos fòsfors units al platí. L'espectre a temperatura ambient mostra dos tipus de senyals; uns amples i d'altres estrets (Figura 3.17). Els senyals estrets assignats al complex **1a** són dos doblets que estan centrats a 24.47 i 64.22 ppm amb $J(\text{PPh}_3\text{-PPh}_2) = 10.1$ Hz acompanyats pels corresponents satèl·lits de ^{195}Pt $J(^{31}\text{PPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt}) = 1945.9$ Hz i $J(^{31}\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3097.9$ Hz. (Figura 3.17 i Taula 3.10). El baix valor de la constant d'acoblament entre els dos fòsfors presents a la molècula confirma la posició *cis* entre ells.

Taula 3.10: Dades de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex **1a** a temperatura ambient.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			
Complex 1a en CD_2Cl_2 a 298K			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$
PPh₃	24.47	(d)*	$J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3097.9$ $J(\text{PPh}_3\text{-PPh}_2\text{R}) = 10.1$ (cis)
PPh₂	64.22	(d)*	$J(\text{PPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt}) = 1945.9$ $J(\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3) = 10.1$ (cis)
(*) Amb satèl·lits de ^{195}Pt			

A temperatura ambient els fòsfors de **1b** apareixen com a bandes molt amples, aproximadament a 33 i a 67 ppm, amb un acoblament gran fòsfor-fòsfor, de l'ordre de 380 Hz, conseqüència de la seva posició en *trans*.

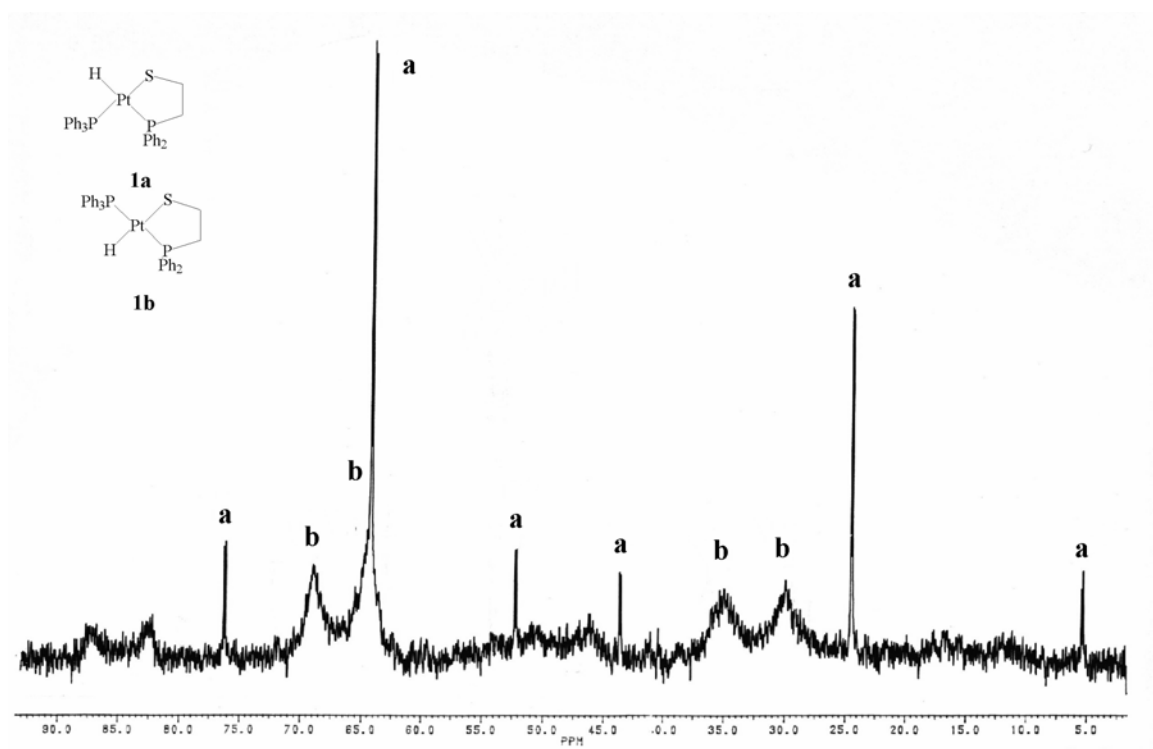
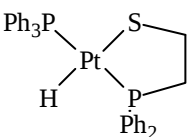


Figura 3.17: Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **1** a temperatura ambient.

En baixar la temperatura les bandes amples es fan més estretes (Figura 3.18). A -60°C l'amplada de banda és gairebé normal i s'observen dos doblets corresponents a dos fòsfors independents acoblats entre ells ($J^{31}\text{P}-^{31}\text{P} = 392,8$) amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt (Taula 3.11 i Figura 3.19).

Taula 3.11: Dades de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 del complex **1b** a -60°C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$				
Complex 1b en CD ₂ Cl ₂ a 213K				
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]	
PPh₃	33.03	(d)*	J(PPh ₃ - ¹⁹⁵ Pt) = 2953.9 J(PPh ₃ -PPh ₂ R) = 392.8 (trans)	

PPh_2	66.71	(d)*	$J(\text{PPh}_2-^{195}\text{Pt}) = 2901.6$ $J(\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3) = 392.8$ (trans)
(*) Amb satèl·lits de ^{195}Pt			

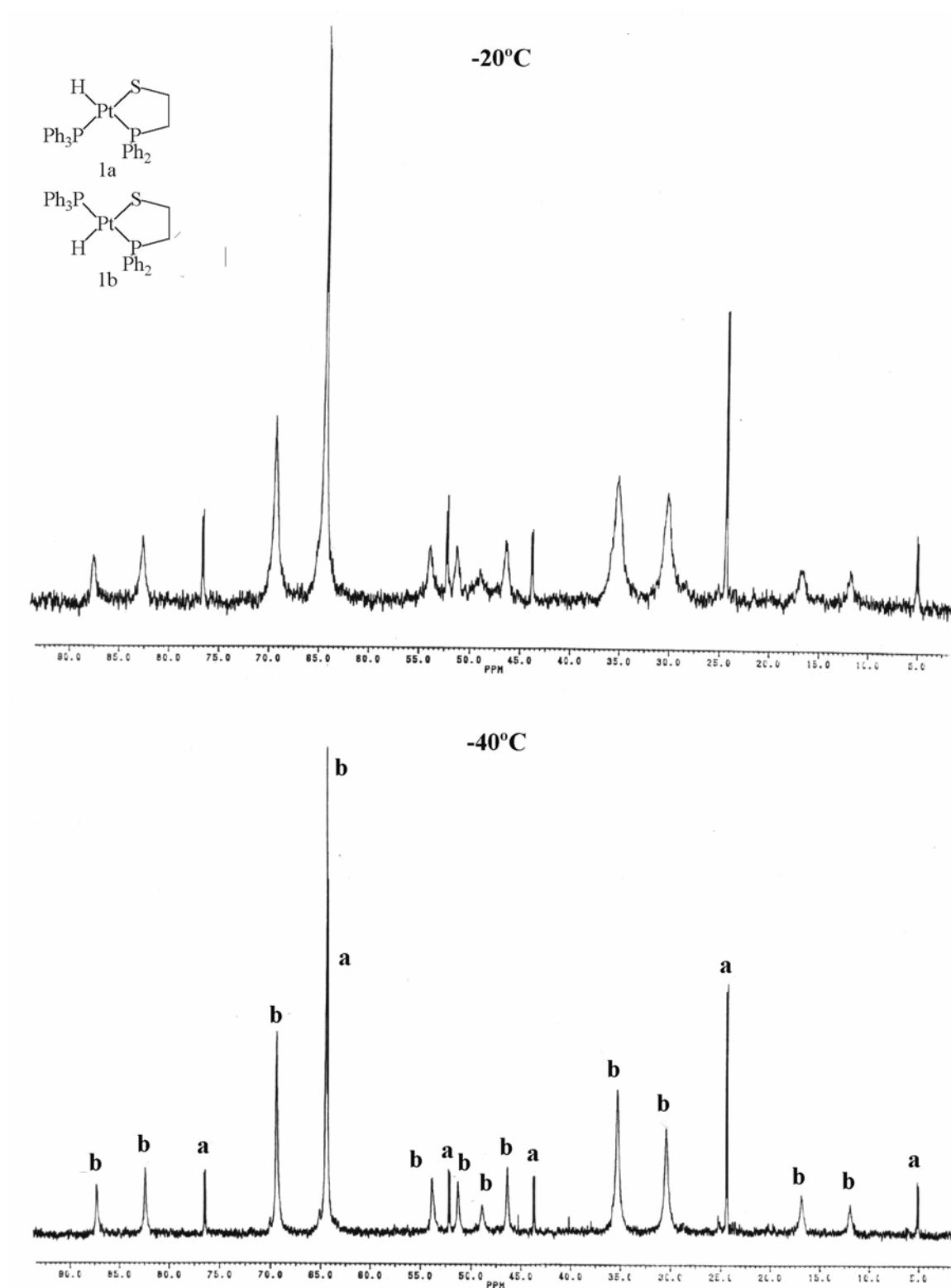


Figura 3.18: Espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **1** a -20 i -40°C .

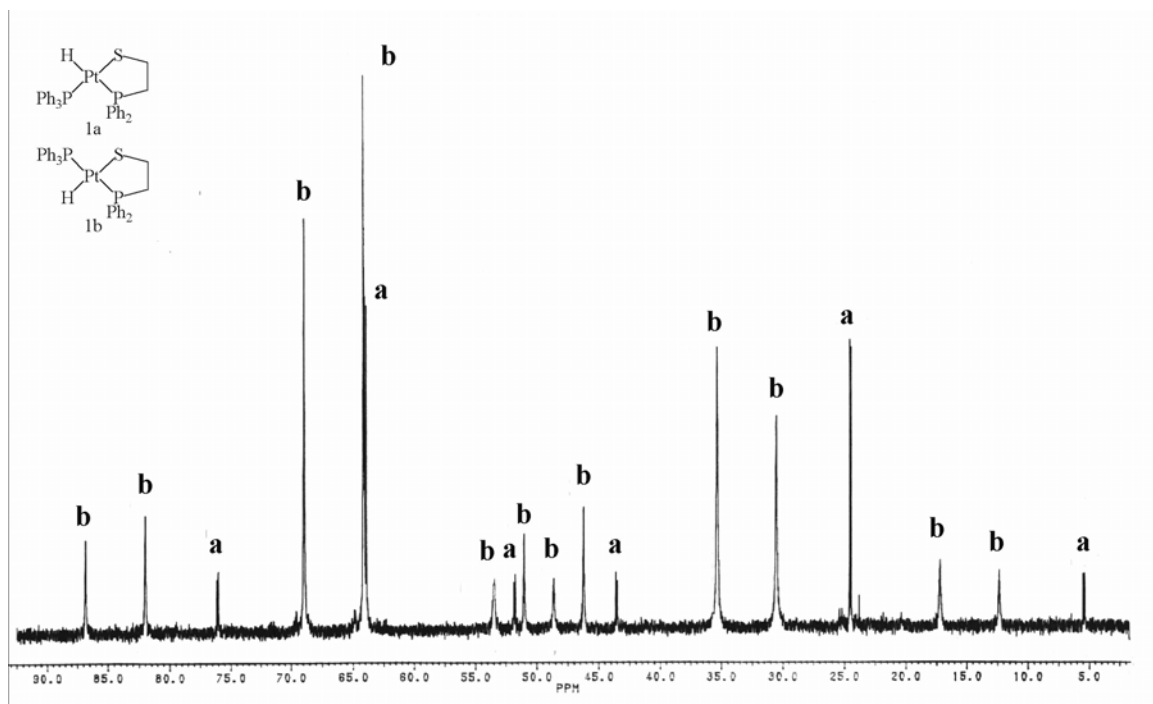


Figura 3.19: Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **1** a -60°C .

L'alta constant d'acoblament ^{31}P - ^{31}P confirma l'estructura **1b** segons la qual el lligand hidrur està situat en *trans* al grup tiolat del quelat i els dos lligands fòsfor estan en *trans* entre sí (Figura 3.15).

La comparació de les dades espectroscòpiques dels dos isòmers, **1a** i **1b** indica que en augmentar la influència *trans* del lligand en posició *trans*, a l'hidrur, el seu senyal es desplaça cap a camps baixos mentre que la constant d'acoblament ^1H - ^{195}Pt disminueix, d'acord amb els efectes observats en altres estudis.¹²

Un aspecte important dels resultats descrits és la dependència de l'espectre d'un dels dos isòmers amb la temperatura, el que demostra un comportament dinàmic en dissolució. La causa més comú de la dependència dels espectres amb la temperatura és la fluxionalitat. La fluxionalitat no és més que un procés dinàmic d'intercanvi de nuclis químicament equivalents però magnèticament no equivalents.¹³ En el nostre cas, però, la fluxionalitat no pot ser la causa del comportament observat ja que tots quatre àtoms enllaçats al metall són químicament no equivalents.

L'explicació de la dependència dels espectres amb la temperatura s'ha de buscar en un procés químic. Aquesta conclusió, juntament amb l'existència de dos complexos isòmers en dissolució, indica l'existència d'un procés d'isomerització.

Es podria pensar també que el producte obtingut en estat sòlid contingués ja els dos isòmers. Aquesta possibilitat, però, pot ser descartada per les següents raons:

- En l'espectre d'IR només s'observa un sol senyal assignable a la tensió ν (Pt-H). La diferència en la influència trans entre un lligand tiolat i una trifenilfosfina és prou elevada com per a observar-se una diferència apreciable en el senyal esmentat.
- Per al compost anàleg **A1** (Figura 3.20) sintetitzat en el nostre laboratori s'ha observat el següent comportament:

- A l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en estat sòlid (CP-MAS) només s'observa l'isòmer amb els dos grups fosfina en posició *trans*. (Veure figura A12 de l'annex)
- Si la preparació per a l'experiment de RMN de protó es realitza a la temperatura del nitrogen líquid i l'espectre es realitza a -60°C només s'observa el mateix isòmer que en el cas anterior (**1b**). Quan es deixa pujar la temperatura fins els 25°C apareix també l'isòmer *cis*. (Veure l'apartat 6.2.4 de la secció experimental)

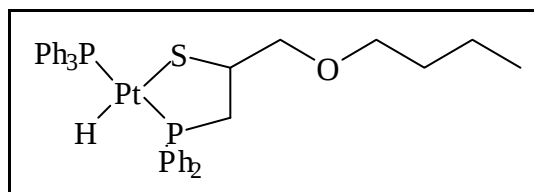


Figura 3.20: Compost anàleg **A1**.

Pel que es refereix al mecanisme del procés d'isomerització, per als complexos planoquadrats de Pt (II) (d^8), el mecanisme que s'ha demostrat com a més normal és l'associatiu, amb intermedis de 18 electrons i geometries de bipiràmide trigonal. Aquests intermedis es produïrien en dissolució per coordinació d'una molècula de dissolvent, en el cas que sigui coordinant, o bé per coordinació d'una base de Lewis present en el medi⁴ (Figura 3.21).

Encara que el dissolvent utilitzat no és coordinant (CD_2Cl_2) no es pot descartar la

presència de traces de trifenilfosfina provinents del procés d'obtenció dels complexos o d'un equilibri de dissociació dels mateixos complexos presents i per tant, aquest mecanisme s'ha de tenir present.

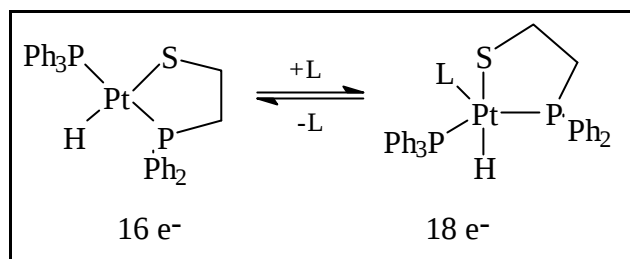
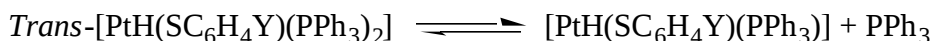


Figura 3.21: Formació d'un intermedi de 18 e⁻.

El bescanvi o dissociació del PPh₃ ja s'ha comentat pel [Pt(PPh₃)₄] (secció 3.1.1) i també ha estat descrit pels complexos hidrur-fosfina *trans*-[PtH(SC₆H₄Y)(PPh₃)₂].¹⁴



on a 37°C s'observa una banda d'hidrur ample, amb satèl·lits de ¹⁹⁵Pt. L'acoblament de l'hidrur amb dos fòsfors equivalents en *cis* només s'observa en baixar la temperatura a 0°C.

En les reaccions de substitució nucleòfila de lligands coordinats, en les que s'hi suposa l'existència del mateix intermedi pentacoordinat, proposat per a la isomerització associativa, s'acostuma a considerar que inicialment el nucleòfil i el lligand sortint es col·loquen en el pla equatorial de la bipiràmide trigonal, juntament amb el lligand de major efecte *trans* (el que labilitza l'enllaç metall-ligand sortint). Això implica una relació pseudotrans entre el grup sortint i aquest lligand, però també entre el nucleòfil i aquest mateix lligand.¹⁵ En el nostre cas els lligands amb major efecte *trans* són les fosfines (encara que els hidrurs tenen un efecte *trans* similar), que en el compost inicial **1b** estan situades una davant l'altra. Degut a l'efecte quelat cal esperar, però, que el grup sortint sigui la trifenilfosfina.

Aquest intermedi pentacoordinat pot evolucionar de tres formes diferents. Les dues formes més obvies són la dissociació d'un dels lligands situats en el pla equatorial de l'intermedi bipiràmide trigonal a excepció del que té major efecte *trans*, per tornar a un complex planoquadrat de 16 electrons.

Així, si es dissocia el nucleòfil obtindrem el mateix complex de partida. Per contra si es

dissocia el grup sortint obtindrem el producte de substitució nucleòfila amb retenció de l'estereoquímica (Figura 3.22)

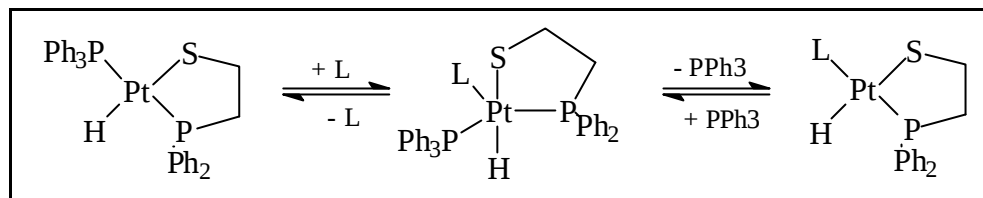


Figura 3.22: Mecanisme de substitució a través d'un intermedi pentacoordinat.

L'obtenció d'un producte o l'altre dependrà de la labilitat relativa de l'enllaç del nucleòfil i del grup sortint amb el metall i es pot representar amb els perfils de reacció de la Figura 3.23.

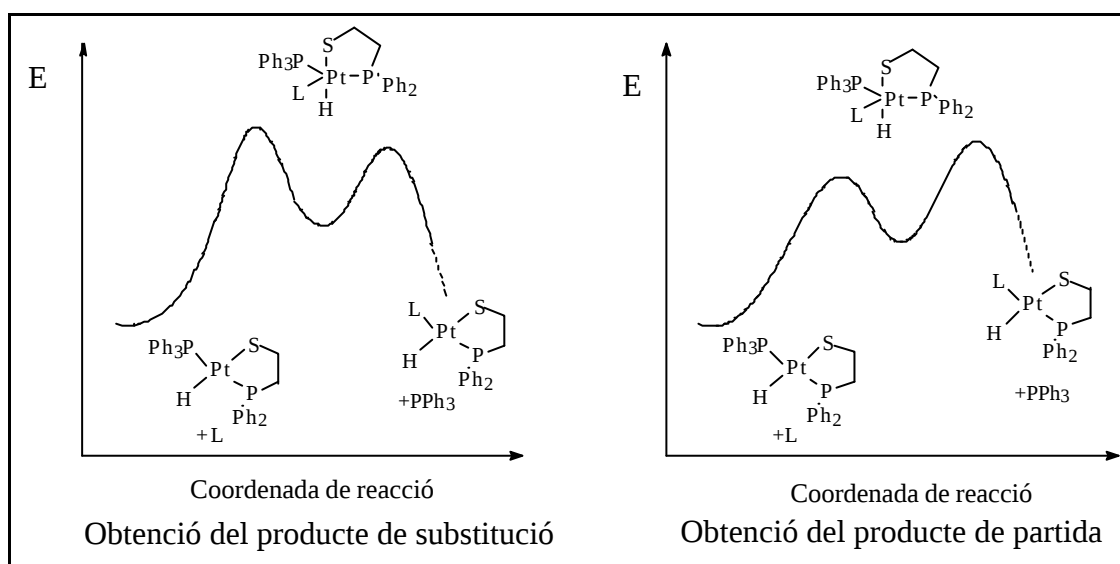


Figura 3.23: Perfils de reacció per a mecanismes associatius.

En el nostre cas la trifenílfosfina és el lligand, de tots els que poden estar presents en el medi, que té un enllaç més fort amb el Pt (II) i per tant no es produïria la reacció de substitució o aquesta donarà el producte de partida. El procés dinàmic que s'observa en dissolució correspondria doncs a la coordinació-dissociació del nucleòfil[®] i es produeix a una velocitat semblant a la de l'adquisició de dades en RMN. Quan es baixa la temperatura es disminueix la

[®] O bé, si hi ha trifenílfosfina en quantitat de traces, la substitució d'una molècula de trifenílfosfina per una altra

velocitat del procés dinàmic i es detecten els dos isòmers nítidament.

La tercera de les formes en què pot evolucionar l'intermedi pentacoordinat és una isomerització d'aquest intermedi per intercanvi entre lligands en posició axial i en posició equatorial bé via pseudorotació a través d'una geometria de piràmide de base quadrada, bé via un intermedi tetracoordinat iònic⁴ (Figura 3.24).

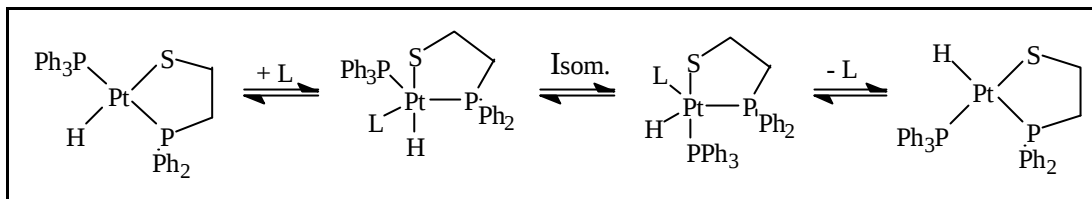


Figura 3.24: Equilibri isomèric cis - trans a través d'intermedis de bipiràmide trigonal.

L'eliminació posterior del nucleòfil coordinat portaria, depenent de l'intermedi pentacoordinat a partir del qual es produís, al producte de partida o al segon isòmer que s'observa en dissolució.

La consideració d'un mecanisme associatiu per explicar el comportament dinàmic en dissolució causat pel procés d'isomerització, ve recolzada per l'augment de la velocitat del procés dinàmic quan s'afegeix un excés de trifenilfosfina lliure (Veure secció experimental i figures A.13 i A.14 de l'annex).

De totes formes hi ha una observació que resta per explicar. Només un dels dos isòmers en dissolució - el majoritari - mostra un espectre depenent de la temperatura.* Com hem comentat abans, segons el mecanisme associatiu la dependència de l'espectre amb la temperatura per l'isòmer majoritari seria deguda al procés de coordinació-dissociació d'un lligand present en el medi (Figura 3.25).

* S'han fet determinacions de temps de relaxació longitudinal (t_1) de l'hidrur i s'han trobat els valors de 2.15 seg per **1a** i 1.8 seg. per **1b**. Aquests temps són comparables i indiquen que les amplades de bandes són degudes a processos químics.

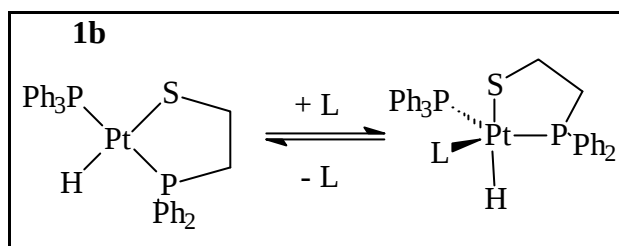


Figura 3.25: Equilibri de coordinació-dissociació per a l'isòmer majoritari.

Una vegada s'ha arribat a l'equilibri entre els dos isòmers aquest mateix procés ha de tenir lloc també per a l'isòmer minoritari (Figura 3.26).

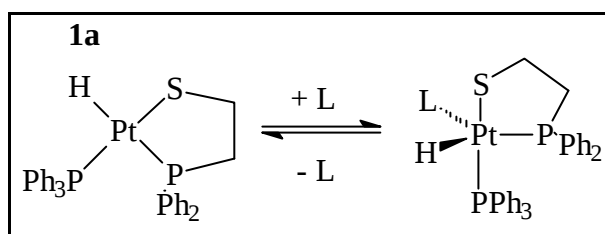


Figura 3.26: Equilibri de coordinació-dissociació per a l'isòmer minoritari.

El fet que l'espectre de l'isòmer minoritari no sigui dependent de la temperatura indicaria doncs que la coordinació-dissociació del lligand és més lenta en aquest isòmer que pel majoritari. En un estudi teòric recent, es demostra que els complexos planoquadrats, amb el metall en configuració d^8 poden actuar com electròfils mitjançant l'orbital p_z del metall que es troba buit. La captació d'una base de Lewis σ -donora, π -acceptora produeix la piramització inicial de l'estructura del complex, degut a la necessitat de crear un orbital amb la geometria adequada (híbrid $p_z-d_{z^2}$). L'electrofilia del complex depèn bàsicament de la capacitat que té de distorsionar la seva estructura planoquadrada.¹⁶

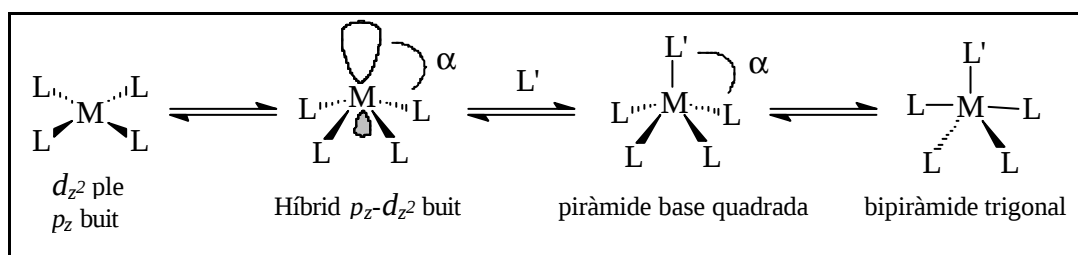


Figura 3.27: Piramització d'un complex planoquadrat.

En el nostre cas, la capacitat de piramització dels dos isòmers observats en dissolució dependrà de factors estèrics. Així l'isòmer minoritari presenta els dos lligands més voluminosos (els grups fosfina) en posició *cis*, el que crea un obstacle estèric a l'hora de passar d'una geometria planoquadrada a una geometria piramidal (Figura 3.28).

Per l'isòmer majoritari, en canvi, el procés de piramització es troba menys impedit estèricament degut a que els dos lligands, més voluminosos (grups fosfina), es troben inicialment en posició *trans* (Figura 3.29).

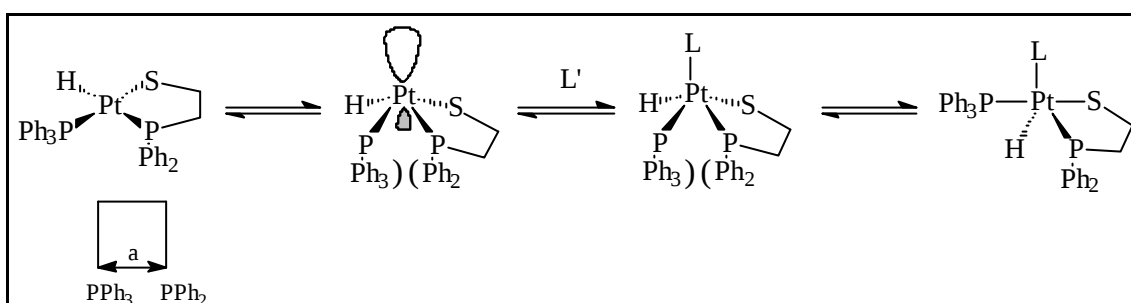


Figura 3.28: Impediment estèric vers la piramització per al complex en *cis*.

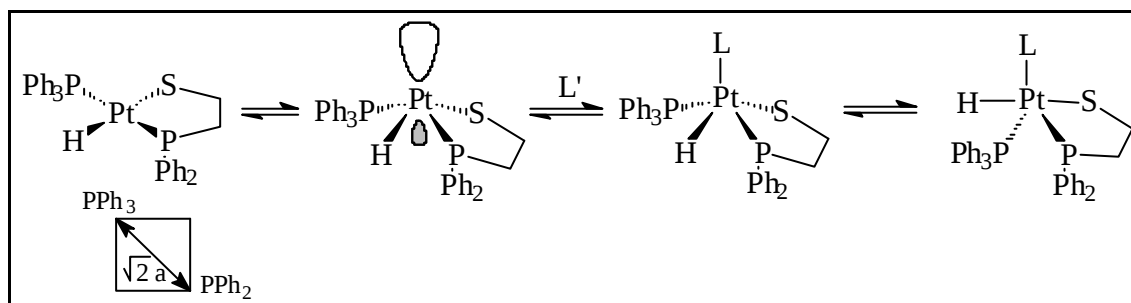


Figura 3.29: Menor impediment estèric vers la piramització per al complex en *trans*.

Segons aquest mecanisme, l'isòmer minoritari presentarà una electrofília inferior a l'isòmer majoritari i per tant, el procés de coordinació-dissociació del lligand serà més lent per l'isòmer minoritari que pel majoritari, tal com s'observa experimentalment.

Amb la intenció de comprovar definitivament si es tractava d'un mecanisme associatiu vam plantejar un experiment de substitució. S'ha esmentat anteriorment que l'equilibri de coordinació-dissociació d'un nou lligand L es produeix en les dissolucions del complex sense observar-se el producte de substitució nucleòfila, la qual cosa és deguda a que els lligands del

complex de partida s'uneixen al metall més fortament que el nou lligand L. En presència d'un lligand addicional com el monòxid de carboni caldria esperar l'observació dels productes de substitució nucleòfila corresponents vist que el monòxid de carboni presenta generalment una unió amb els metalls de transició més forta que les fosfines.¹⁷

El tractament de les dissolucions del complex amb monòxid de carboni a pressió atmosfèrica i a diferents temperatures no afecta de cap forma els productes presents. Aquest fet no ens permet assegurar que el mecanisme de la isomerització observada sigui de naturalesa associativa.

Una segona possibilitat mecanística per al procés d'isomerització seria un mecanisme dissociatiu en el qual un lligand es dissocia per donar un complex tricoordinat amb geometria en T o bé trigonal. La isomerització d'aquest intermedi i la posterior recoordinaió del lligand dissociat conduiria a l'isòmer geomètric (Figura 3.30).

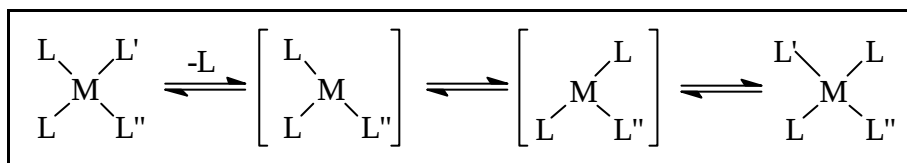


Figura 3.30: Equilibri d'isomerització mitjançant un mecanisme dissociatiu..

Aquest mecanisme suggereix l'existència d'un intermedi de 14 electrons amb energia superior a l'intermedi de 16 electrons proposat pel mecanisme associatiu, raó per la qual s'acostuma a descartar.¹⁸ Malgrat això, per alguns complexos planoquadrats de Pt(II) i Au(III) existeixen evidències experimentals que indiquen que la seva isomerització *cis/trans* transcorre mitjançant un mecanisme de tipus dissociatiu.¹⁹

En el nostre cas, la presència a la molècula del lligand quelat ens permet suposar que el lligand que actuaria com a grup sortint seria un dels lligands monodentats, bé l'hidrur bé la trifenilfosfina. Aquesta última sembla la més indicada ja que a part de l'estabilitat relativa d'aquestes dues espècies lliures, el dissolvent que utilitzem (CD₂Cl₂) no és ionitzant. Aquesta hipòtesi, a més, ve avalada per l'augment de velocitat observat en el procés dinàmic en dissolució quan s'afegeix un excés de trifenilfosfina.

Segons això el procés que tindria lloc en dissolució seria el mostrat a la Figura 3.31 on

l'equilibri de dissociació-coordinació de la trifenilfosfina seria el procés dinàmic que s'observaria en dissolució.

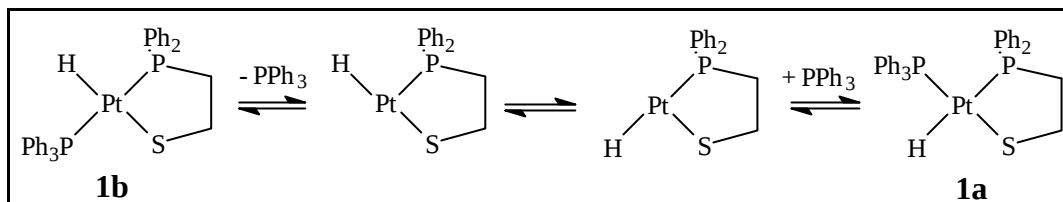


Figura 3.31: Equilibri d'isomerització dissociativa proposat per al complex 1.

En el cas que la isomerització tingués lloc mitjançant aquest mecanisme dissociatiu la velocitat de l'equilibri de dissociació-coordinació de la trifenilfosfina per cada isòmer dependrà de la labilitat de l'enllaç platí-trifenilfosfina. Així, en l'isòmer majoritari, la posició *trans* a la trifenilfosfina està ocupada pel grup fosfino del lligand quelat, que presenta un fort efecte *trans*, afavorint la dissociació del lligand monodentat. D'altra banda, en l'isòmer minoritari la trifenilfosfina se situa en *trans* al grup tiolat del quelat, pel que rep un efecte *trans* menor, raó per la qual el lligand monodentat es troba més fortament unit al metall i la seva dissociació serà més lenta.

Per tot això no seria estrany que l'equilibri de dissociació-coordinació de la trifenilfosfina sigui molt més ràpid per a l'isòmer majoritari que per al minoritari, que és el que s'observa experimentalment.

En aquest procés d'isomerització s'arriba a un equilibri malgrat la diferència de velocitats observada en el procés dissociatiu. Això indicaria que el pas limitant de la velocitat de la isomerització és l'equilibri entre les dues espècies tricoordinades (Figura 3.31).

Pel que respecta als experiments de substitució realitzats segons el mecanisme dissociatiu es produirà la substitució si el nucleòfil presenta una característica σ -donadora major de la del grup sortint. No seria estrany, doncs, que no es produís la substitució de la trifenilfosfina pel monòxid de carboni, almenys treballant en les condicions en les que s'han realitzat els experiments (pressió atmosfèrica).

3.1.3.2 Hidrur 3-(difenilfosfino)propanotiolat(trifenilfosfina) platí(II)

El tractament a temperatura ambient del tetrakis(trifenilfosfina)platí(0) en dissolució de diclorometà en atmosfera inert amb un equivalent de 3-(difenilfosfino)propanotiol dóna lloc de forma immediata al corresponent hidrur de platí (II) anàleg als descrits en l'apartat anterior (Figura 3.32)

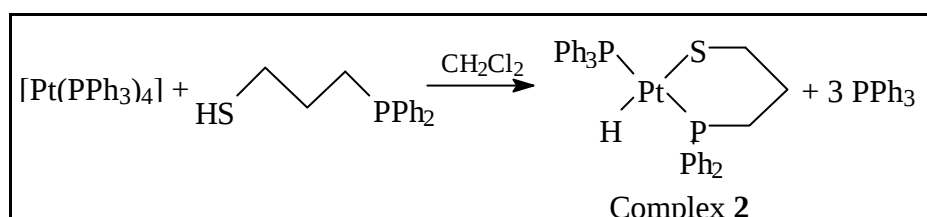


Figura 3.32: Obtenció dels hidrurs complexos propanotiolats.

El producte s'obté per precipitació concentrant el CH_2Cl_2 i precipitant amb èter. En el cas de la formació d'olis, la recuperació del producte es realitza macerant amb èter etílic el residu de la reacció una vegada s'ha evaporat el dissolvent. S'obté un rendiment superior al 70 %.

La caracterització estructural del complex 2 s'ha realitzat mitjançant tècniques espectroscòpiques (IR, RMN), obtenint-se també resultats satisfactoris en l'anàlisi elemental. L'espectre d'IR en pastilla de KBr presenta, a més dels senyals corresponents als lligands, un senyal a 2077.7 cm^{-1} desdoblant a l'estat sòlid que s'assigna a la tensió $\nu(\text{Pt-H})$ (Figura A15 de l'annex i Taula 3.12). En solució s'observa un sol senyal a 2085.7 cm^{-1} amb $\Delta\omega_{1/2} = 62.6\text{ cm}^{-1}$.

Taula 3.12: Dades d'IR en pastilla de KBr del complex 2.

Complex, número [PtH(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂)(PPh ₃)] 2	
Assignació	ν, cm^{-1}
C-H st.(ar)	3048.2 (m)
C-H st.(al)	2900.8 (m)
Pt-H st.	2053.8 (in), 2077.7 (in)
C=C st.	1433.6 (in)
P-C i C-H δ (ar)	1099 (in), 692.0 (in), 518.9 (in)

L'espectre de RMN de protó a temperatura ambient mostra dos senyals a camps alts (entre -7 i -10.6 ppm) amb una relació 1:2 on el senyal corresponent al producte majoritari és el que apareix a camps més baixos (Figura 3.33).

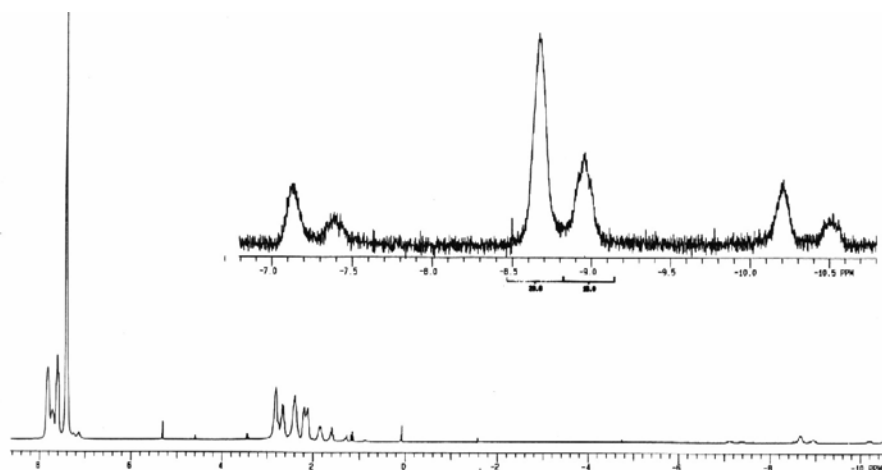


Figura 3.33: Espectre de RMN de ^1H (300.00 MHz) del complex **2** a temperatura ambient.

Els dos senyals d'hidrur, centrats a -8.66 i -8.95 ppm, apareixen com a triplets amples amb una relació d'intensitats 1/4/1 el que indica que les components exteriors corresponen amb els satèl·lits de ^{195}Pt (Majoritari: $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 945$ Hz. Minoritari, $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 925$ Hz).

L'amplada dels senyals és deguda a una dependència de l'espectre amb la temperatura, el que indica que existeix un procés dinàmic en solució. A diferència de l'espectre del producte **1** (Secció 3.1.3.1), en aquest cas totes les bandes són amples i molt properes en desplaçament químic. Amb la intenció d'esbrinar quin tipus de procés dinàmic tenia lloc es va procedir a un estudi de RMN a temperatura variable.

En baixar la temperatura els senyals de l'hidrur es resolten i a -60°C apareixen com a doblets de doblets amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt (Majoritari: $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 930$ Hz. Minoritari: $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 950$ Hz) i unes constants d'acoblament amb els ^{31}P presents a la seva estructura entre 10 i 16 Hz (Taula 3.13 i Figura 3.34).

Taula 3.13: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del complex **2** a -60°C .

¹H

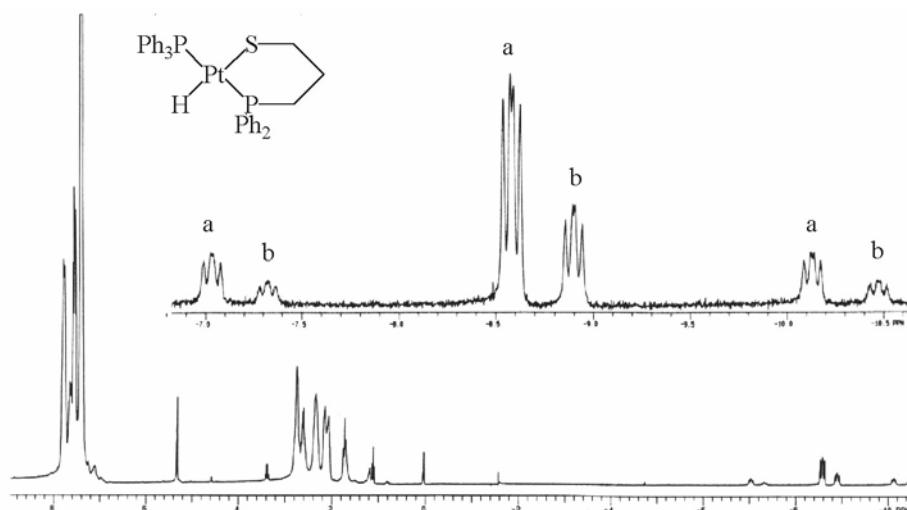
Complex 2 en CD₂Cl₂ a 213K

Isòmer 2a (Majoritari)

¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
PtH	-8.58	(dd)*	J(H- ¹⁹⁵ Pt)=930 J(H-P) = 15.8 (cis) J(H-P') = 10.8 (cis)
Hal	1.2-2.8	(m)	* amb satèl·lits de ¹⁹⁵ Pt
Har	7-8	(m)	

Isòmer 2b (Minoritari)

¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]
PtH	-8.90	(dd)*	J(H- ¹⁹⁵ Pt) = 950 J(H-P) = 14.8 (cis) J(H-P') = 11.0 (cis)
Hal	1.2-2.8	(m)	* amb satèl·lits de ¹⁹⁵ Pt
Har	7-8	(m)	

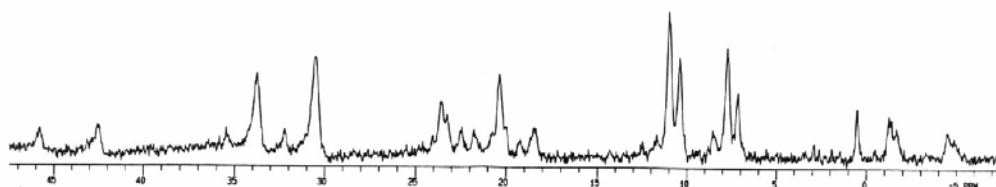
**Figura 3.34:** Espectre de RMN de ^1H (300 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **2** a -60°C .

El baix valor de les constants d'acoblament $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ demostra una geometria *cis* entre el lligand hidrur i els dos fòsfors presents en ambdós isòmers **2a** (majoritari) i **2b** (minoritari), i per tant pressuposa una geometria *trans* entre els dos lligands fosforats.

La posició *trans* dels dos lligands fosforats queda confirmada en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a -60°C on les constants d'acoblament $\text{PPh}_3\text{-PPh}_2$ són de 388.2 Hz (majoritari) i 390.2 Hz (minoritari), valors que s'assignen a acoblaments entre fòsfors en posició *trans* (Taula 3.14, Figura 3.35 i Figura 3.36).

Taula 3.14: Dades de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex **2** a -60°C .

^{31}P			
Complex 2 en CD_2Cl_2 a 213K			
Isòmer 2a (Majoritari)			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$
PPh_3	7.63	d*	$J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 2936$ $J(\text{PPh}_3\text{-PPh}_2\text{R}) = 388.2$ (trans)
PPh_2	33.18	d*	$J(\text{PPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt}) = 2884$ $J(\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3) = 388.2$ (trans)
Isòmer 2b (Minoritari)			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$
PPh_3	7.09	d*	$J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 2870$ $J(\text{PPh}_3\text{-PPh}_2\text{R}) = 390.2$ (trans)
PPh_2	33.59	d*	$J(\text{PPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt}) = 2796$ $J(\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3) = 390.2$ (trans)
*Amb satèl·lits de ^{195}Pt			

**Figura 3.35:** Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **2** a temperatura ambient.

Aquests senyals, com calia esperar, es presenten com a doblets amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt i mostren unes constants d'acoblament $J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P})$ amb valors equiparables als trobats per als compostos de l'apartat anterior. Majoritari: $J^{195}\text{Pt-PPh}_2 = 2844$ Hz, minoritari : $J^{195}\text{Pt -PPh}_2 = 2796$ Hz. Majoritari: $J^{195}\text{Pt -PPh}_3 = 2936$ Hz, minoritari: $J^{195}\text{Pt -PPh}_3 = 2872$ Hz. Com en l'espectre de ^1H , els desplaçaments químics dels dos senyals són molt propers.

Totes aquestes dades espectroscòpiques estan d'acord amb una estructura planoquadrada pels anomenats fins ara isòmers **2a** i **2b** o majoritari i minoritari, en la qual el lligand hidrur es troba en posició *cis* als dos grups fosfino, i per tant, en *trans* al grup tiolat (Figura 3.37). Aquesta és l'única explicació de la presència en exclusiva de constants d'acoblament Pt-H de tipus *cis*, sense que s'observi cap constant d'acoblament de tipus *trans*.

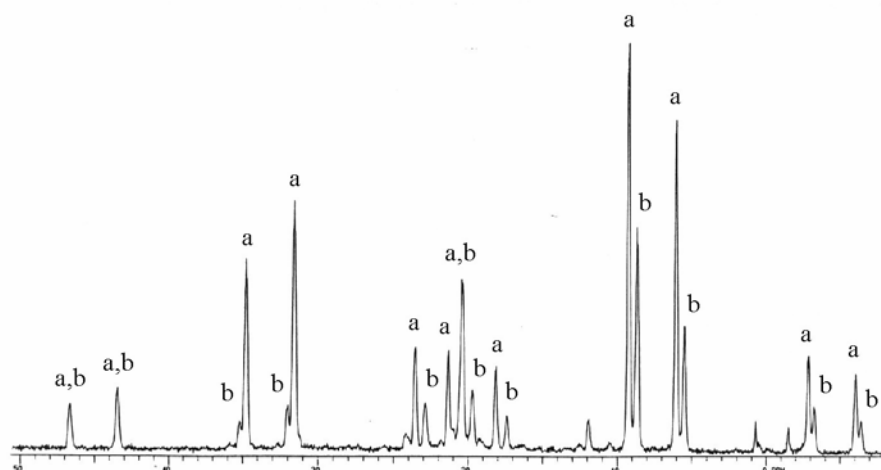


Figura 3.36: Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **2a** a -60°C .

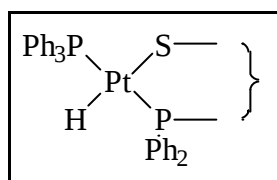


Figura 3.37: Primera esfera de coordinació dels isòmers **2a** i **2b**.

La diferència entre els dos compostos observats per RMN no es pot trobar enlloc més que en el cicle quelat. És ben conegut que els cicles quelats de sis membres poden adoptar tres conformacions bàsiques: cadira, bot oblicu i bot.²⁰ De totes, la conformació en bot (Figura 3.38) acostuma a ser desafavorida energèticament. En els complexos planoquadrats és desafavorida, no tant per les interaccions repulsives dels substituents del carboni 2 de la cadena del quelat, com per la disposició torsional desfavorable que comporta l'estructura.²¹

De les altres dues conformacions possibles, la cadira acostuma a ser més afavorida energèticament que el bot oblicu, també degut a les disposicions torsionals de les estructures.²²

Aquestes consideracions teòriques es veuen avalades per les dades experimentals obtingudes que demostren que en la major part dels casos, tant en estat sòlid com en dissolució, els cicles quelats de sis membres adopten una configuració de cadira.²¹

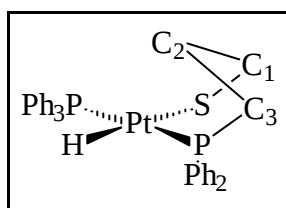


Figura 3.38: Conformació en bot per al complex 2.

Tenint en compte aquestes dades es pot pensar en un principi que el complex hidrur amb el lligand 3-(difenilfosfino)propanotiolat adopti una conformació de cadira. Aquesta conformació existeix en dues formes aquirals diferents.²¹ Si ens hi fixem, en els confòrmers cadira **A** i **B** (Figura 3.39), la presència de quatre substituents diferents units a l'àtom metàl·lic, comporta que els dos confòrmers siguin enantiòmers entre ells, i per tant no serien resolubles mitjançant les tècniques espectroscòpiques utilitzades.

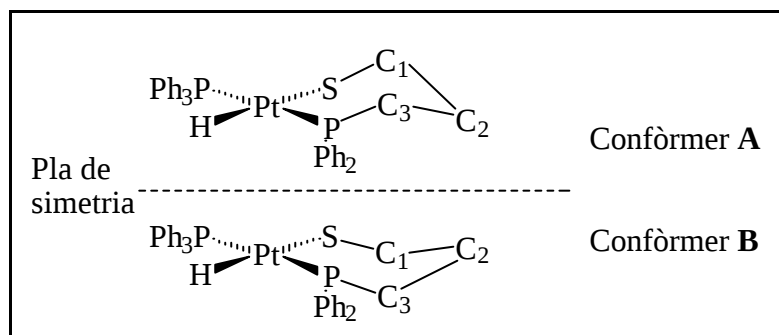


Figura 3.39: Formes de la conformació en cadira per al complex 2.

El mateix resultat s'obté si es considera que el cicle quelat del complex adopta una conformació de bot oblicu, que és quiral i existeix com a dos enantiòmers.²¹ (Figura 3.40).

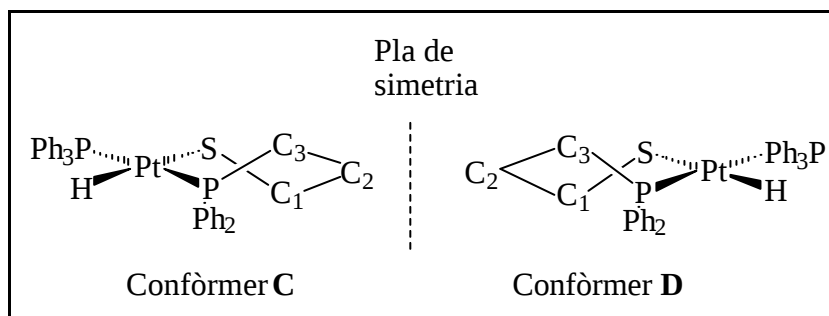


Figura 3.40: Formes de la conformació en bot oblicu per al complex 2.

Els resultats obtinguts indiquen que el producte 2 existeix en forma de dos confòrmers que s'interconverteixen prou lentament a l'escala de temps de la RMN com per a ser observats. Aquesta conclusió ve recolzada per totes les dades espectroscòpiques. En primer lloc, només s'observa un senyal a l'espectre d'IR en solució. A l'espectre de RMN de ^1H a temperatura ambient s'observen dos senyals molt propers en desplaçament químic, el que indica que hi ha dos productes que, malgrat ser diferents, són molt semblants. Aquests dos senyals es resolten a -60°C com a dos doblets de doblets per acoblament amb el fòsfor. Els dos acoblaments són petits, el que significa que l'hidrur està en *cis* als dos fòsfors. A l'espectre de RMN de ^{31}P es confirma la posició *trans* dels fòsfors entre si ja que l'acoblament P-P és gran. La diferència entre ells ha de ser, per tant, la conformació de la cadena quelatada. En un d'ells, la cadena quelat adoptaria una conformació en cadira, mentre que en l'altra la mateixa cadena adoptaria una conformació en bot oblicu.

S'ha de considerar que, en general, a temperatura ambient les conformacions cadira i bot oblicu d'un cicle de sis membres acostumen a trobar-se en un ràpid equilibri amb una velocitat d'interconversió molt superior a la velocitat d'adquisició de dades en RMN. En aquesta situació, coneguda com a límit d'intercanvi ràpid, a l'espectre de RMN només s'observen els senyals d'un compost que de fet són els senyals promig de les corresponents als dos confòrmers en dissolució. La baixada de temperatura es tradueix en un alentiment de l'equilibri, el que causa l'eixamplament dels senyals fins a desaparèixer per complet dins de la línia base. Aquest punt és conegut com a punt de coalescència i té lloc a la temperatura de coalescència.

A partir d'aquí, una major disminució de la velocitat de l'equilibri, per refredament, causa l'aparició dels senyals propis dels dos confòrmers en dissolució. Els senyals són inicialment propers i molt amples i es van separant i resolent a mida que es bloqueja l'equilibri. En aquesta situació, coneguda com a límit d'intercanvi lent, la velocitat d'interconversió és inferior a la velocitat d'adquisició de dades en RMN, el que permet observar els senyals dels dos confòrmers per separat.

En el nostre cas els espectres a temperatura ambient indiquen que ens trobem per sota del punt de coalescència encara que els pics són amples ($\Delta\omega_{1/2} = 26\text{ Hz}$). En un intent d'arribar al límit d'intercanvi ràpid es va realitzar l'espectre de protó i fòsfor-31 en benzè

deuterat i a temperatura superior a l'ambient. Malauradament, àdhuc a 70°C els espectres obtinguts indiquen que ens trobem encara per sota del punt de coalescència (Figura A16 de l'annex) si bé l'amplada dels senyals ($\Delta\omega_{1/2} = 66 \text{ Hz}$) permet pensar que la temperatura de coalescència no és molt superior. Els espectres obtinguts, per tant, estan d'acord amb el fet que l'equilibri conformacional en aquest producte és lent a temperatura ambient, resultat sorprenent si es compara amb els resultats obtinguts per altres quelats.

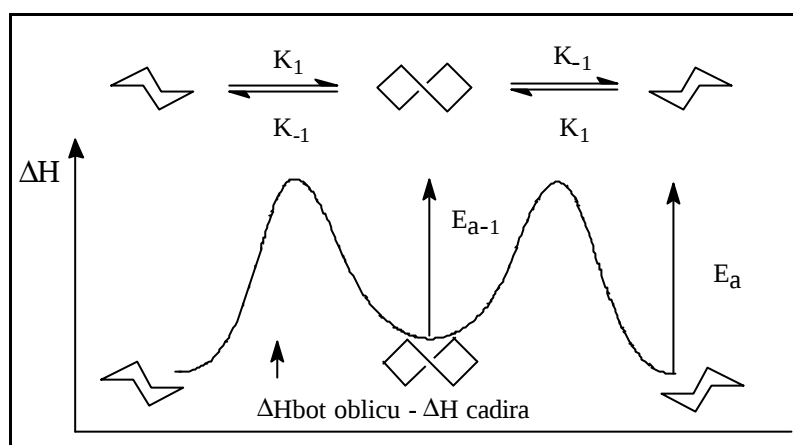


Figura 3.41: Perfils de reacció de l'equilibri conformacional entre dues formes cadira.

Per cicles quelats de sis membres formats per 1,3-diamines és ben conegut que l'energia d'activació del procés d'isomerització entre les dues formes de la cadira a través d'un intermediari en forma de bot oblic és menor que per al ciclohexà (aproximadament 5.6 Kcal versus 10.7 Kcal).²³

Aquesta baixa energia d'activació és la responsable que els quelats formats per 1,3-diamines es trobin, a temperatura ambient, en el límit d'intercanvi ràpid, com en el cas del ciclohexà. Per un altra part, la diferència d'energia entre els conformers cadira i bot oblic (1.6 Kcal/mol)²⁴ és suficient perquè aquest intermediari no s'arribi a observar.

En el nostre cas, l'ampli rang de temperatures en el que s'observa el comportament dinàmic en solució indica una baixa energia d'activació per al procés d'interconversió entre els dos conformers. El fet que es pugui observar el conformer en bot oblic (a temperatura ambient ens trobem per sota del punt de coalescència) podria ser degut a una menor diferència d'energia entre els compostos cadira i bot oblic, el que comporta un augment de l'energia d'activació en

el procés de bot oblicu a cadira però no al revés.

3.1.4 Complexos de platí (II) amb lligands hidrur, aminotiolat i trifenilfosfina

El tractament a temperatura ambient o a 0°C del tetrakis(trifenilfosfina)platí(0) amb els lligands cisteamina i èsters etílic i metílic de la cisteïna produeix en un sol pas, i per addició oxidativa de l'enllaç S-H sobre el Pt (0), el complex hidrur 2-(aminotiolato) trifenilfosfina Pt (II) que pot ser recuperat per cristal·lització en CH₂Cl₂/Et₂O com un sòlid microcristal·lí de color blanc o lleugerament groc i amb rendiments que són superiors al 70% (Figura 3.42).

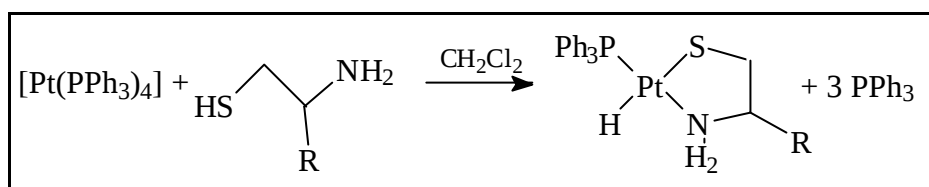


Figura 3.42: Reacció de síntesi per als complexos aminotiolat.

La reacció es realitza afegint el lligand dissolt en toluè quan es tracta dels èsters de la cisteïna o en metanol desgasat quan es tracta de la cisteamina, sobre una solució del precursor metàl·lic en CH₂Cl₂. La necessitat d'utilitzar dos dissolvents diferents ve donada per la diferent solubilitat del precursor metàl·lic i el lligand, en el cas de la cisteamina, o pel procés de desclorhidratació dels èsters de la cisteïna (veure secció 3.1.2).

Quan el lligand és la cisteamina, l'estequiometria òptima de la reacció és 1:1. Un defecte de lligand proporciona una mescla de l'hidrur desitjat i del precursor de Pt (0), mentre que un excés de lligand dóna lloc a l'aparició de diferents espècies no identificades. Per la seva part, quan s'utilitzen els èsters de la cisteïna la relació precursor-lligand òptima se situa al voltant de 1:1.5 i pot ser controlada visualment. Les solucions del precursor són de color groc intens, mentre que les solucions de l'hidrur resultant són pràcticament incolores. La utilització d'una quantitat de lligand inferior a la indicada provoca l'aïllament del producte de partida, Pt(PPh₃)_n; n = 3, 4 com a producte majoritari

Aquests tres complexos han estat caracteritzats per espectroscòpia IR i RMN i per

anàlisi elemental. L'anàlisi elemental produeix en els tres casos resultats que es corresponen amb els valors calculats.

L'espectre d'IR en pastilla de KBr d'aquests complexos a part dels senyals corresponents a l'esquelet dels lligands mostra en tots els casos un senyal característic entre 2100 i 2200 cm^{-1} que s'assigna a la tensió ν (Pt-H), així com dues absorpcions entre 3180 i 3330 cm^{-1} que corresponen a les tensions ν (N-H) del grup amino coordinat (Figura 3.43, Figures A17 i A 18 de l'annex i Taula 3.15)

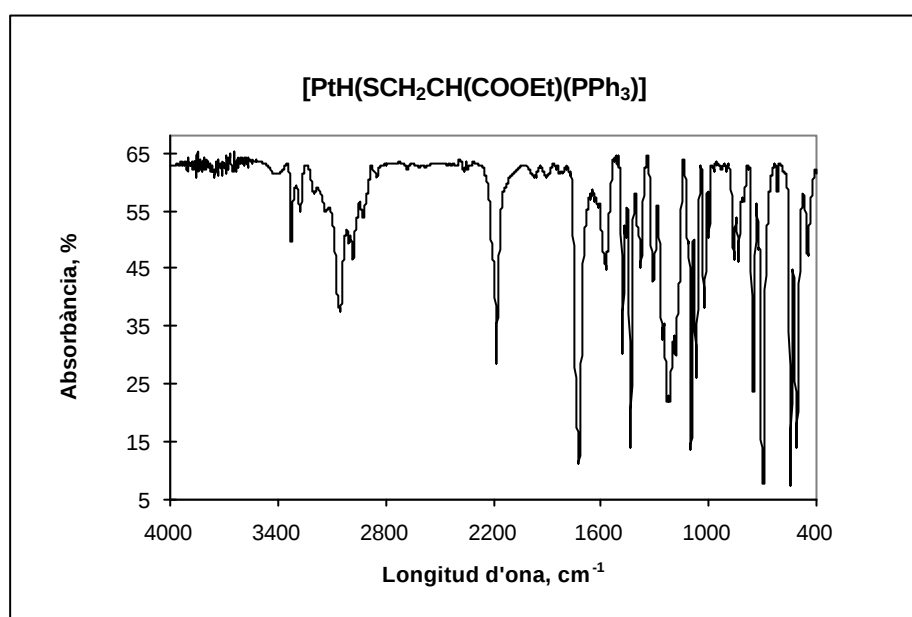


Figura 3.43: Espectre d'IR en pastilla de KBr del complex 5.

La utilització del lligand deuterat ($\text{DSCH}_2\text{CH}_2\text{ND}_2$), obtingut per tractament de la cisteamina amb metanol deuterat ha permès la preparació del compost **3d** (Figura 3.44). L'espectre d'IR de **3d** és la figura A19 de l'annex i les dades més rellevants es troben a la Taula 3.16.

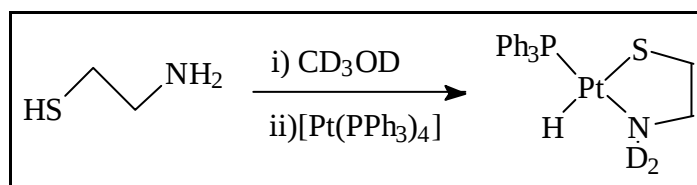


Figura 3.44: Obtenció del deuterur complex 3d.

Taula 3.15: Dades d'IR en pastilla de KBr dels complexos **3**, **4** i **5**.

Complexos tipus [PtH(SCH ₂ CH(R)NH ₂)(PPh ₃)]				
R= ; número	H; 3	COOMe; 4	COOEt; 5	
Assignació	v, cm ⁻¹	v, cm ⁻¹	v, cm ⁻¹	
N-H st.	3310 (m), 3185 (m)	3326 (m), 3275 (m)	3325 (m), 3280 (m)	
C-H st.(ar)	3073 (m)	3055(m), 3003.9 (m)	3053 (m), 3006 (m)	
C-H st.(al)	2957 (m), 2911(m)	2983 (m), 2923 (m)	2950 (m), 2927 (m)	
Pt-H st.	2172 (in)	2183 (m)	2182 (in)	
C=O st.		1723 (in)	1731 (in)	
C=C st.	1432 (in)	1435 (in)	1435 (in)	
P-C i	1095 (in), 697.7 (in),	1096 (in), 694.5 (in),	1097 (in), 695.1 (in),	
C-H δ (ar)	509.5 (in)	509.1 (in)	511.5 (in)	

El desplaçament a freqüències més baixes del les absorcions de tensió Pt-D i ND₂ es corresponen al que s'ha d'esperar per la substitució d'hidrogen per deuteri, segons l'aproximació de l'oscil·lador harmònic.^{xxv}

Aquest resultat, a més, confirma l'assignació de la banda de tensió Pt-H en el compost **3** i el fet que l'hidrur prové de l'hidrogen del grup tiol del lligand.

Taula 3.16: Comparació de les dades d'IR en pastilla de KBr dels complexos **3** i **3d**.

	[PtH(SCH ₂ CH ₂ NH ₂)(PPh ₃), 3]	[PtD(SCH ₂ CH ₂ ND ₂)(PPh ₃), 3d]	3d , calculats ^a	Error Δv
Assignació	v, cm ⁻¹	v, cm ⁻¹	v, cm ⁻¹	v, %
N-D (N-H) st.	3310 (m), 3185 (m)	2460 (de), 2361(de)	2417, 2326	1.7, 1.5
Pt-D (Pt-H) st.	2172 (in)	1559 (m)	1541	1.1
a: Calculats segons: ²⁵ $v_{D-Pt} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} v_{H-Pt} \quad v_{ND_2-Pt} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} v_{NH_2-Pt}$				

Per provar la reactivitat de l'hidrur unit a platí per al complex amb l'ester etílic de la cisteïna també es va intentar realitzar l'intercanvi isotòpic H/D només de l'hidrogen unit al metall per tractament del complex **3** amb metanol-d1. En aquest cas l'hidrur no intercanvia isotòpicament amb el deuteri encara que sí que ho fan els hidrògens del grup amino (Figura 3.45 i Figura A20 de l'annex).

En els complexos **3**, **4** i **5** la presència d'un hidrogen unit a l'àtom metàl·lic també s'observa per RMN. Per tots tres complexos a l'espectre de protó s'observa un senyal característic d'hidrurs metàl·lics a camps molt alts (entre -16.5 i -17.2 ppm) (Taula 3.17, Figura 3.46 i Figura A21 de l'annex).

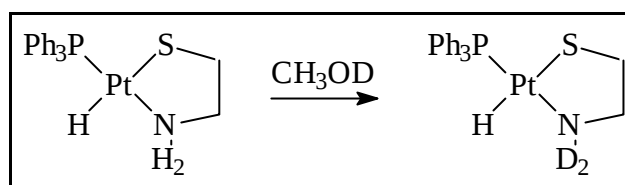
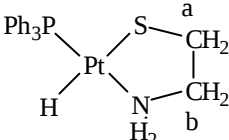
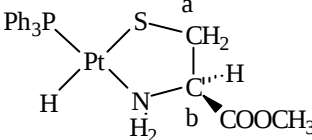
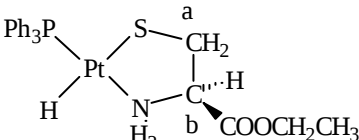


Figura 3.45: Intercanvi H-D en l'hidrur complex **3**.

Taula 3.17: Dades de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 (400.0 MHz i 200.13 MHz) a 298K dels complexos **3**, **4** i **5**.

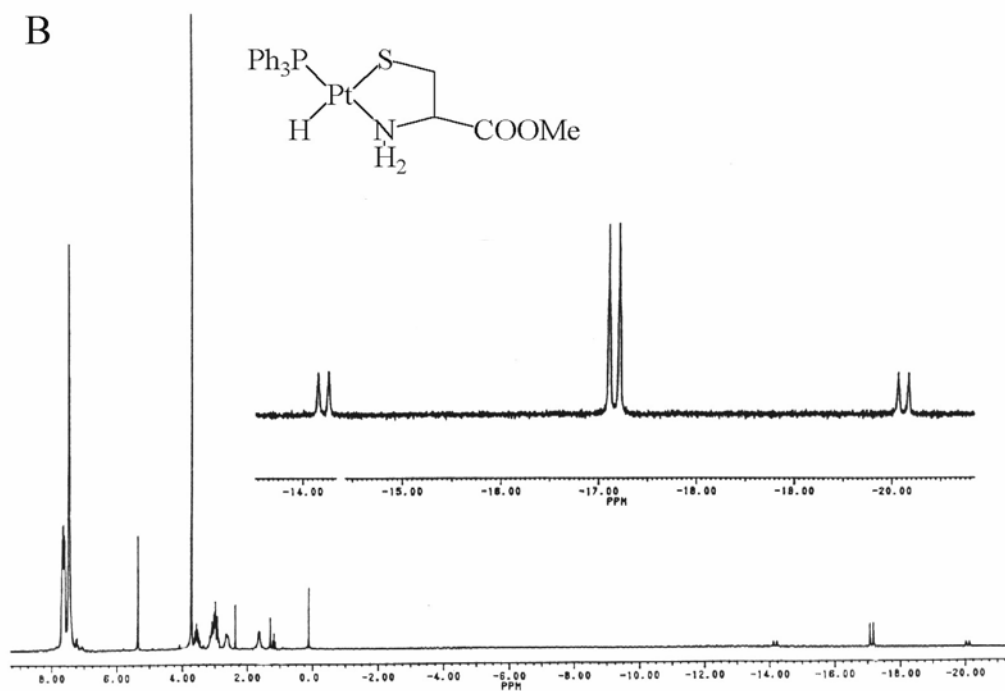
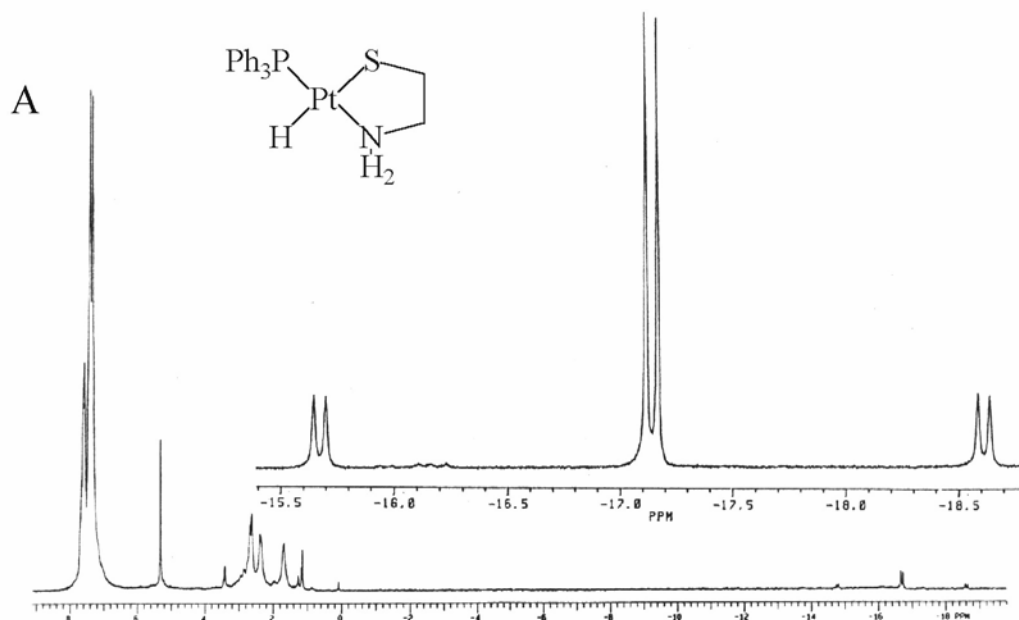
¹ H				
Complex 3 en CD ₂ Cl ₂ + CD ₃ OD a 298K				
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]	
HPt	-16.49	(d)*	J(H- ¹⁹⁵ Pt) = 1111.9 J(H-PPH ₃) = 20.9 (cis)	
Ha,Hb	2.6	(m)	(*) amb satèl·lits de ¹⁹⁵ Pt	
Har	7-8	(m)		

¹ H				
Complex 4 en CD ₂ Cl ₂ a 298K				
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]	
HPt	-17.17	(d)*	J(H- ¹⁹⁵ Pt) = 1184.2 J(H- PPH ₃) = 21.1 (cis)	
NH ₂	1.6 , 2.6	(a)	(*) amb satèl·lits de ¹⁹⁵ Pt	
Ha, Hb	2.95, 3.53	(m)		
CH ₃	3.68	(s)		
Har	7-8	(m)		

¹ H				
Complex 5 en CD ₂ Cl ₂ a 298K				
¹ H	δ[ppm]	multi.	J[Hz]	
HPt	-17.13	(d)*	J(H- ¹⁹⁵ Pt) = 1180.6 J(H- PPH ₃) = 21.1 (cis)	
CH ₃	1.21	(t)	J(CH ₃ -CH ₂) = 7.1	

NH ₂	1.6, 2.62	(a)
Ha,Hb	3.0, 3.5	(m)
CH ₂ O	4.12	(q)
Har	7-8	(m)

(*) amb satèl·lits de ¹⁹⁵Pt



*Figura 3.46: Espectres de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 a temperatura ambient dels complexos **3** (400.00 MHz)(A) i **4** (200.13 MHz)(B).*

La forma d'aquest senyal és un triplet de doblets on la relació d'intensitats entre els components del triplet és 1/4/1, el que permet assignar components externs del triplet als senyals satèl·lits de ^{195}Pt (Figura 3.46 i A21 de l'annex). Per al complex **3** la poca solubilitat en CD_2Cl_2 ha comportat la utilització de metanol deuterat en la preparació de la solució. És per això que no s'observen els senyals corresponents als NH_2 ja que aquests s'han deuterat per la presència del CD_3OD .

En el complex **5**, el hidrògens de l'anell quelat del lligand cisteïna etil ester són tots químicament i magnèticament diferents. Aquesta diferència està accentuada en el complex per la rigidesa de l'anell quelat que impedeix la rotació al voltant dels enllaços C-C.

Els hidrògens H1 i H2 (Taula 3.18 i Figura 3.48A) són diastereotòpics degut a la presència del carboni quiral en la posició veïna. L'hidrogen H3 està enllaçat al carboni quiral que suporta el carboxilat i és el més desapantallat, sortint a $\delta=3.49$ ppm.

Els hidrògens H4 i H5, units al nitrogen enllaçat al platí, són diastereotòpics i surten a camps molt diferents (2.64 i 3.16 ppm respectivament), una diferència de 0.5 ppm. La diferència en desplaçaments químics dels hidrògens H4 i H5 es pot explicar en funció de dos efectes. Primerament, es pot veure que l'hidrogen H4 pot interaccionar (formant un pont d'hidrogen) amb l'oxigen del carboxilat, si aquest adopta una conformació favorable, formant un anell de cinc membres (Figura 3.47). També, l'hidrogen H4 pot estar sotmès a la influència de l'anisotropia del carbonil, que el desplaçaria a camps més alts. Els dos efectes poden actuar en el nostre cas de forma independent o conjunta.

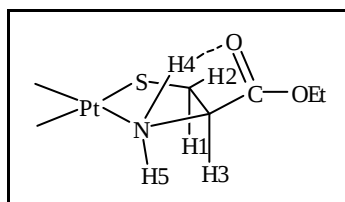
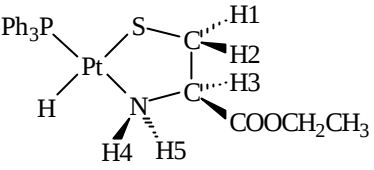


Figura 3.47: Conformació que permetria la formació d'un pont d'hidrogen.

Els hidrògens H1 i H2 estan desdoblats per un acoblament geminal $^2J(\text{H1-H2}) = 13.0$

Hz. L'hidrogen H1 mostra un acoblament veïnal amb l'hidrogen H3, $^3J(\text{H1-H3}) = 8.5 \text{ Hz}$, consistent amb un angle dièdric petit ($0-20^\circ$) mentre que l'hidrogen H2 mostra un acoblament veïnal amb l'hidrogen H3, $^3J(\text{H2-H3}) = 5 \text{ Hz}$, consistent amb un angle dièdric de $120-150^\circ$.

Taula 3.18: Desplaçaments químics i constants d'acoblament a la zona del cicle quelat del lligand cisteïna del complex 5, obtinguts per simulació de l'espectre (RMN ^1H , 400.00 MHz, CD_2Cl_2).

^1H 							
^1H	δ [ppm]	$\Delta w_{1/2}$	J [Hz]				
			1	2	3	4	5
H1	2.900	1.30					
H2	3.009	1.80	-13.00				
H3	3.490	1.30	8.50	5.00			
H4	2.640	8.00	0	0	4.25		
H5	3.056	7.00	0	0	8.50	-12.00	
^{31}P	0.000		2.50	5.00	0	0	0

El desacoblament homonuclear de l'hidrogen H3 elimina aquests acoblaments, deixant només el geminal $^2J(\text{H1-H2})$, i uns acoblaments més petits (a llarga distància) que poden ser deguts a la presència de fòsfor-31 o bé acoblaments als hidrògens H4 i H5. El desacoblament homonuclear de l'hidrogen H4 fa que el senyal a 3.50 ppm de l'hidrogen H3 es converteixi en un triplet de doblets amb constants d'acoblament $^3J(\text{H1-H3}) = ^3J(\text{H3-H5}) = 8.5 \text{ Hz}$ i $^3J(\text{H2-H3}) = 4.25 \text{ Hz}$.

A efectes comparatius i per recolzar l'assignació de l'espectre de protó a la zona del quelat del complex 5, s'ha enregistrat l'espectre de l'ester etílic de la cisteïna, en forma de clorhidrat, en dimetilsulfòxid- d_6 . Els hidrògens H1 i H2 (Figura 3.49) apareixen entre 2.9 i 3.15 ppm com a dos doblets de doblets amb $J_{\text{gem}} = 15 \text{ Hz}$ i acoblaments a H3 de 4 i 5 Hz.

Els hidrògens del grup metil (triplet) surten a 1.21 ppm i estan acoblats amb els hidrògens del grup metilè amb $^3J = 7.1 \text{ Hz}$. Els hidrògens metilènics són diastereotòpics, i apareixen com un quadruplet de doblets amb dos senyals poc intensos a cada banda (sistema

ABX3); els seus desplaçaments químics són 4.12 i 4.14 ppm i la seva constant d'acoblament $^2J_{\text{gem}}=11.5$ Hz.

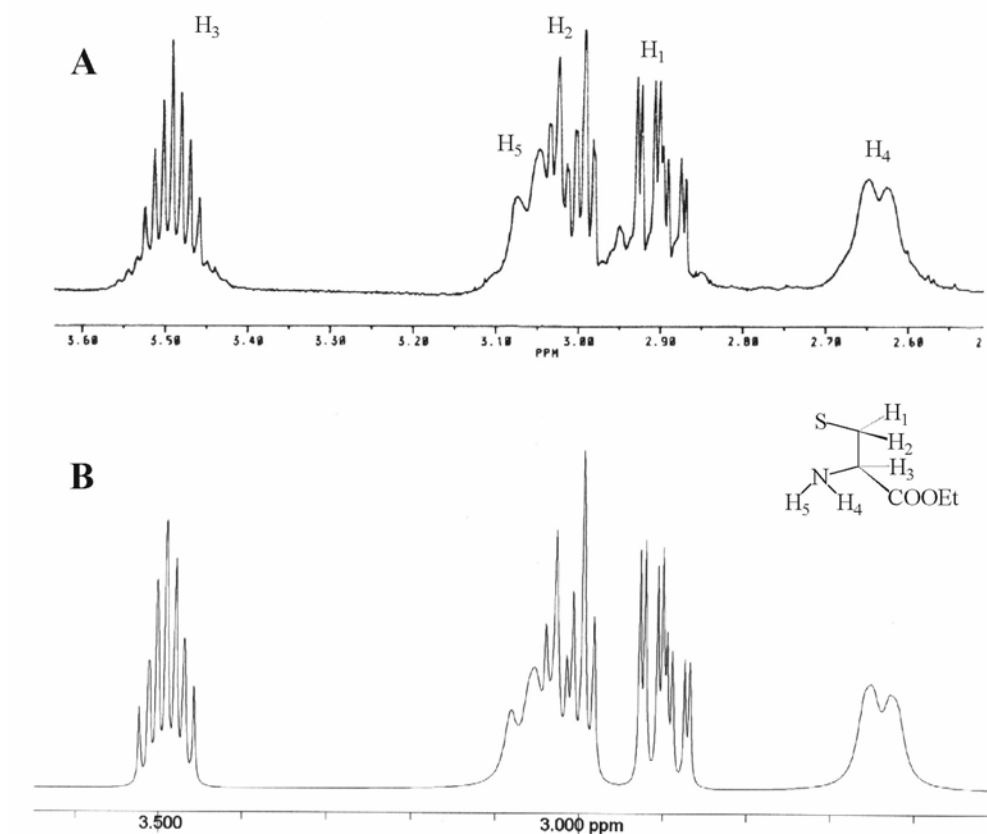


Figura 3.48: **A**; Espectre de RMN de ^1H experimental del complex 5 en la zona del cicle quelat del lligand cisteïna (ester etílic) a temperatura ambient (CD_2Cl_2 , 400.00 MHz). **B**; simulació fent servir els valors de la Taula 3.18. Els satèl·lits a l'espectre experimental són deguts a l'acoblament amb el ^{195}Pt .

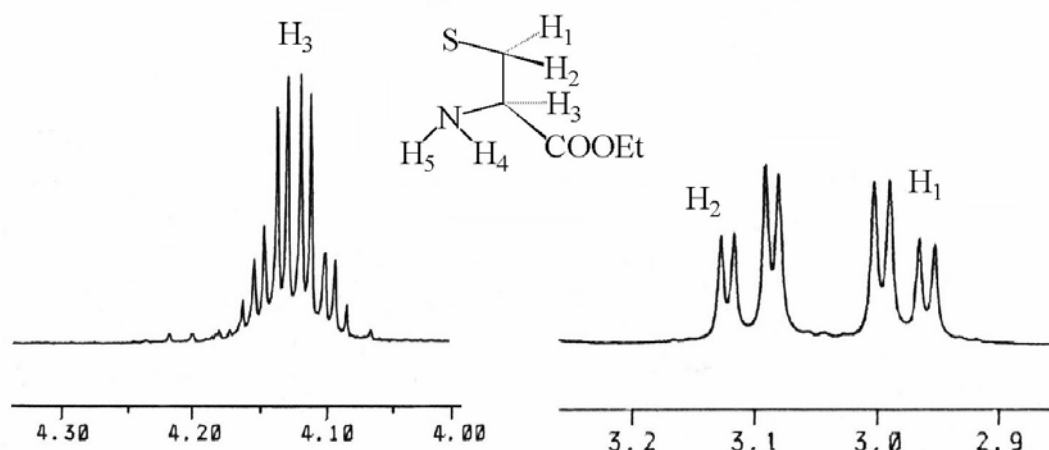


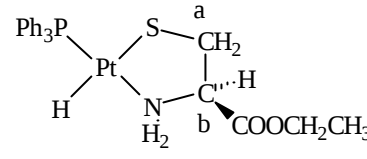
Figura 3.49: Espectres de RMN de ^1H (400.00 MHz) del clorhidrat de l'ester etílic de la cisteïna en dmsO-d_6 a temperatura ambient.

Retornant als espectres dels complexos, els senyals que apareixen cap a -17 ppm corresponen a l'hidrogen unit al metall. Aquests senyals estan desdobllats en un doblet amb una constant d'acoblament $J^1\text{H-}^{31}\text{P} \approx 21 \text{ Hz}$ indica la presència a la molècula d'un segon heteroàtom actiu en RMN i amb spin 1/2.

Aquest heteroàtom és el fòsfor (^{31}P) de la trifenilfosfina coordinada a l'àtom metàl·lic, tal com es demostra a l'espectre de RMN de ^{31}P (Taula 3.19, Figura 3.50 i Figures A 22 i A 23 de l'annex) i el baix valor de la constant d'acoblament $^1\text{H-}^{31}\text{P}$ indica una geometria *cis* entre la fosfina i l'hidrur.

Taula 3.19: Dades de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 (161.95 MHz i 81.01 MHz) a 298K dels complexos 3, 4 i 5.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			
Complex 3 en $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CD}_3\text{OD}$ a 298K			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$
HPt	24.38	(s)*	(*) amb satèl·lits de ^{195}Pt $J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3263.0$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			
Complex 4 en CD_2Cl_2 a 298K			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$

^{31}P	24.34	(s)*	(*) amb satèl·lits de ^{195}Pt $J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3286.5$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Complex 5 en CD_2Cl_2 a 298K 			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	$J[\text{Hz}]$
HPt	24.34	(s)*	(*) amb satèl·lits de ^{195}Pt $J(\text{PPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3284.5$

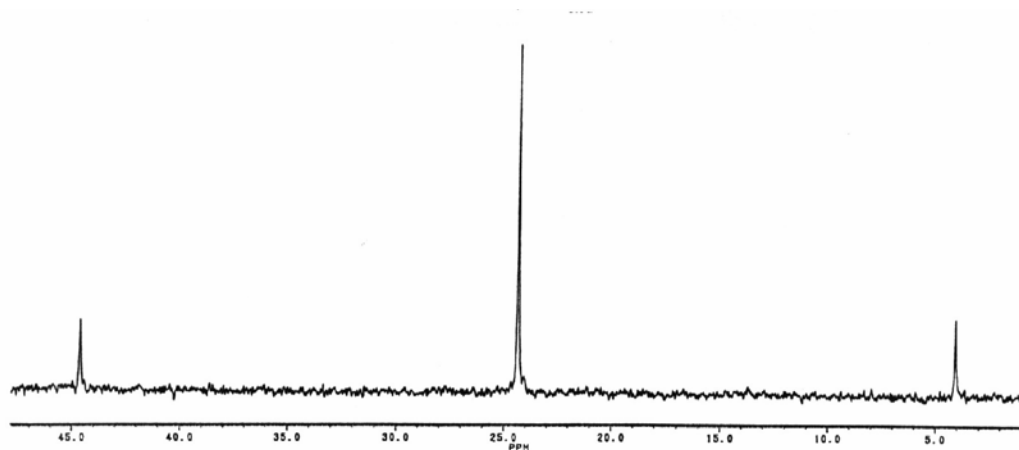


Figura 3.50: Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) en CD_2Cl_2 a 298 K del complex 5.

Per aquests complexos també s'ha realitzat l'espectre de ^{13}C (Taula 3.20, Figura 3.51 i Figures A24 i A25 de l'annex) obtenint-se resultats que avalen l'estructura del complex.

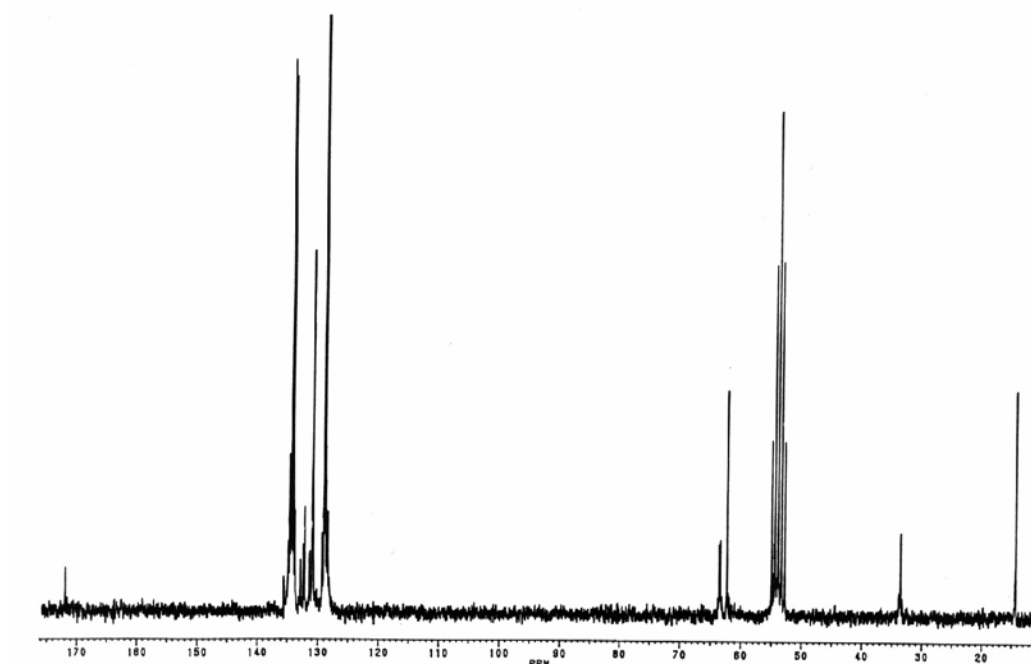
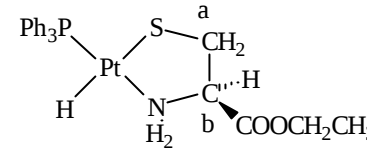


Figura 3.51: Espectre de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 (50.32 MHz) a temperatura ambient del complex 5.

Taula 3.20: Dades de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 (100.60 MHz i 50.32 MHz) a 298K dels complexos 3, 4 i 5.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
Complex 3 en $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CD}_3\text{OD}$ a 298K			
^{13}C	δ [ppm]	multi.	J[Hz]
Ca	30.85	(s)	
Cb	50.60	(d)	$J(\text{C}_b\text{-PPh}_3) = 6.0$
Car	128-135	(m)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
Complex 4 en CD_2Cl_2 a 298K			
^{13}C	δ [ppm]	multi.	J[Hz]
Ca	33.73	(s)*	
CH ₃	53.34	(d)	
Cb	63.54	(d)*	$J(\text{Cb- PPh}_3) = 6.8$
Car	128-137	(m)	

CO	172.82	(s)	(*) amb satel.lits de ^{195}Pt
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Complex 5 en CD_2Cl_2 a 298K			
			
^{13}C	δ [ppm]	multi.	J[Hz]
CH_3	14.53	(s)	
Ca	33.84	(d)*	$J(\text{Ca}-\text{PPh}_3) = 3.5$
CH_2O	62.59	(s)	
Cb	63.71	(d)*	$J(\text{Cb}-\text{PPh}_3) = 6.9$
Car	127-136	(m)	
CO	172.26	(s)	(*) amb satel.lits de ^{195}Pt

De la mateixa forma pel complex amb l'ester etílic de la cisteïna, 5, s'ha realitzat l'espectre de RMN de ^{195}Pt obtenint-se els acoblaments d'aquest isòtop amb l'hidrogen i el fòsfor directament units a ell (Figura 3.52). El desplaçament químic de ^{195}Pt a -4640 ppm és consistent amb un compost de Pt (II).

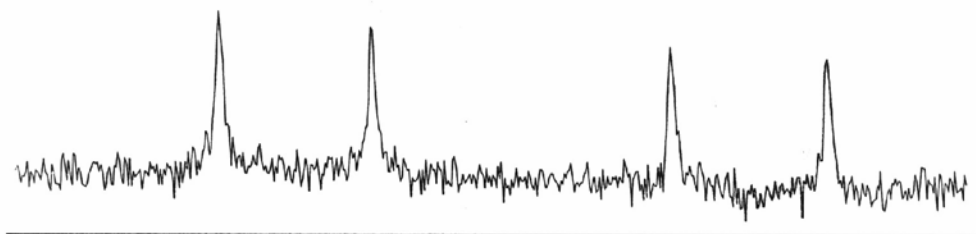


Figura 3.52: Espectre de RMN de ^{195}Pt en CD_2Cl_2 (85.68 MHz) del complex 5.

En principi, totes aquestes dades espectroscòpiques permeten limitar a dues les possibles estructures per als complexos aminotiolat (Figura 3.53).

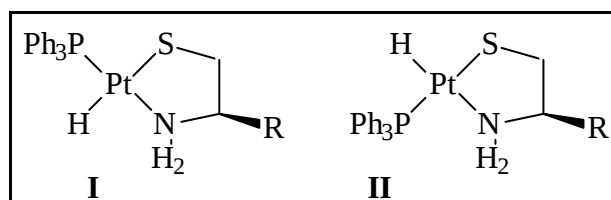


Figura 3.53: Possibles estructures isomèriques per al complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$.

Les dues estructures possibles tenen una geometria *cis* entre els lligands monodentats necessària per a complir amb les dades obtingudes. S'ha de considerar que, en principi, les dades espectroscòpiques disponibles no permeten distingir d'una forma directa entre les estructures isomèriques **I** i **II** de la Figura 3.53.

Malgrat això, tenint en compte els precedents bibliogràfics^{xxvi}, s'observa que en els complexos anàlegs de la Figura 3.54 els fòsfor en *trans* al sofre tenen constants d'acoblament ^{31}P - ^{195}Pt inferiors a 3000 Hz (2843 i 2686 Hz). En el nostre cas observem constants d'acoblament ^{31}P - ^{195}Pt de 3284-86 Hz, substancialment més grans. Al compost anàleg de la dreta (Figura 3.54) es pot apreciar una constant d'acoblament ^{31}P - ^{195}Pt de 3128 Hz pel fòsfor en *trans* al nitrogen, més semblant a la que nosaltres observem. D'aquesta forma es pot concloure que en els complexos **3**, **4** i **5** el fòsfor està en *trans* al nitrogen i no en *trans* al sofre, i que tenim l'estructura **I** segons la Figura 3.53. Això és consistent amb el que es troba a la bibliografia per addicions oxidatives polars d'àcids HX al platí (0), on els lligands aniònics se situen en *trans*.

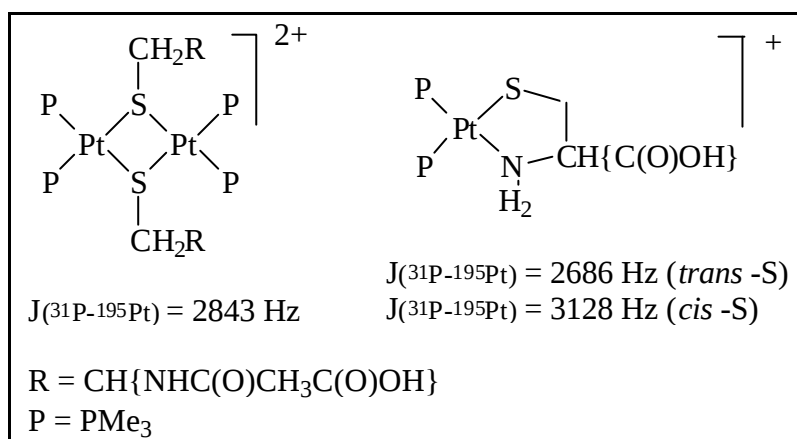


Figura 3.54: Compostos anàlegs de platí utilitzats com a models.

En el cas dels fosfinotiolats (complexos **1** i **2**, secció 3.1.3) s'obtenen exclusivament o bé majoritàriament els isòmers amb els lligands aniònics en *trans*. En l'únic fosfinotiolat on tenim fòsfor *trans* a sofre s'ha d'advertir que la constant d'acoblament ^{31}P - ^{195}Pt és de 3098 Hz, més gran que les corresponents als compostos anàlegs de la Figura 3.54, la qual cosa pot ser justificable per la diferent coordinació del metall.

3.1.5 Mecanisme de la reacció

La formació dels complexos de Pt(II) anteriorment descrits utilitzant el trencament de l'enllaç RS-H sobre un precursor de Pt (0) es coneix com addició oxidativa assistida per quelatació^{xxvii} i se suposa que transcorre mitjançant el mecanisme mostrat a la Figura 3.55.

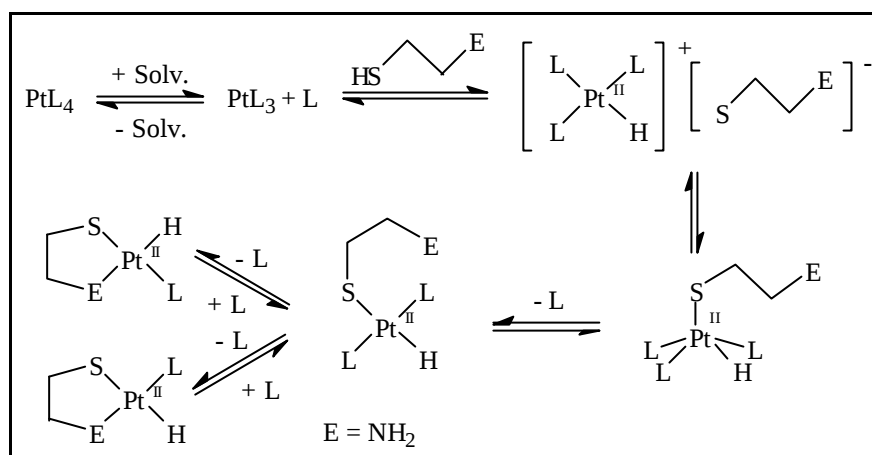


Figura 3.55: Mecanisme proposat per a l'addició oxidativa assistida per quelatació.

En aquest mecanisme l'últim pas, la substitució d'un lligand monodentat pel grup amino del cicle quelat, independentment que transcorri mitjançant un mecanisme associatiu o dissociatiu hauria de venir acompanyada de la corresponent isomerització, si és necessari, en l'intermedi de reacció. Aquest últim pas és important perquè és el que estabilitza l'hidrur metàl·lic. Quan no és possible la quelatació i degut a que l'addició oxidativa és un procés reversible es recuperen els productes de partida tal i com succeeix per als tiols monodentats.²⁶

Això és el que succeeix en el nostre cas quan s'introdueixen efectes estèrics que poden impedir la coordinació de l'amina. Així, per exemple, no s'observa la reacció quan s'utilitza com a lligand el N,N-dimetilcisteamina (**A**, segons la Figura 3.56). Un resultat similar s'obté quan s'introdueixen impediments estèrics sobre el grup tiol. D'aquesta forma, l'ester metàl·lic de la L-penicilamina tampoc no reacciona amb el precursor de platí (0) (**B**, segons la Figura 3.56).

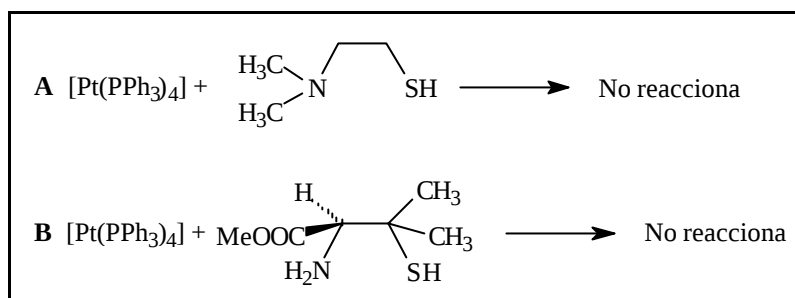


Figura 3.56: Proves de reactivitat dels lligands **L7** i **L11** amb el precursor de platí(0).

No obstant això, amb la utilització com a lligand de l'ortoaminotiofenol s'ha aconseguit aïllar l'intermedi immediat a l'hidrur quelat en el qual encara hi són presents dues trifenilfosfines (Figura 3.57).

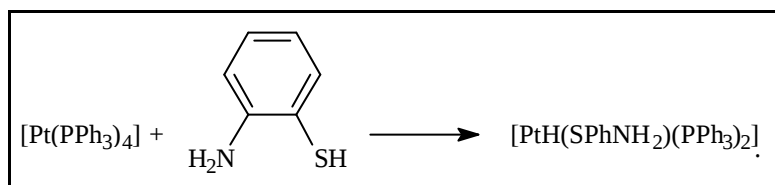


Figura 3.57: Reacció d'obtenció del complex **6**.

En l'espectre d'IR en pastilla de KBr d'aquest producte (Taula 3.21 i Figura A26 de l'annex) s'observa un senyal que correspon a un hidrogen unit al platí amb una tensió ν (Pt-H) a 2114.6 cm^{-1} .

Taula 3.21: Dades d'IR en pastilla de KBr del complex **6**.

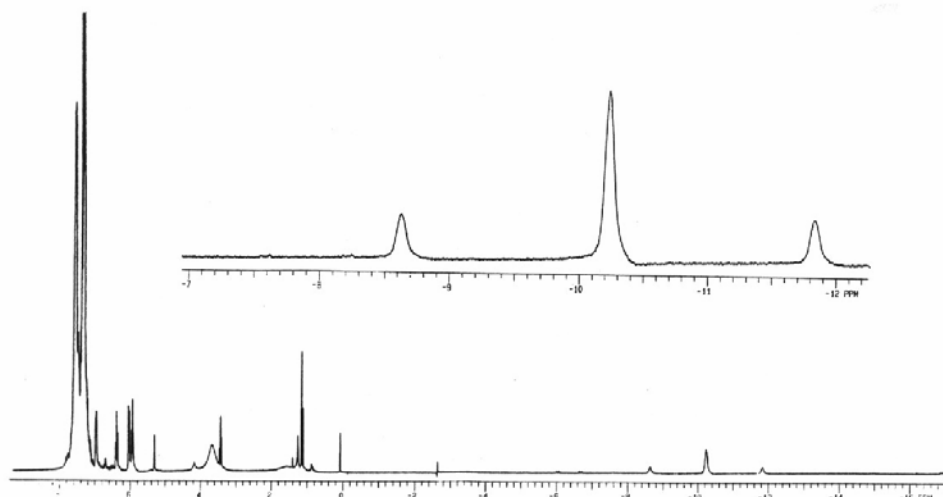
Complex, número $[\text{PtH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 6	
Assignació	ν, cm^{-1}
C-H st.(ar)	3052.6 (m)
N-H st.	3440 (de), 3315 (de)
Pt-H st.	2114.6 (in)
C=C st.	1434.0 (in)
P-C i C-H δ (ar)	1096.4 (in), 692.78 (in), 520.07 (in)

Aquest complex, igual que els hidrurs complexos amb lligands fosfinotols mostra un espectre de RMN dependent de la temperatura. Així, a temperatura ambient l'espectre de protó mostra un senyal ample a -10.10 ppm amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt (Taula 3.22 i

Figura 3.58)

Taula 3.22: Dades de RMN de ^1H del complex **6** en CD_2Cl_2 a temperatura ambient.

^1H			
Complex 6 en CD_2Cl_2 a 298K			
^1H	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
HPt	-10.10	(a)*	J(H- ^{195}Pt) = 960.1 (*) amb satèl·lits de ^{195}Pt
Har	7-8	(m)	

**Figura 3.58:** Espectre de RMN ^1H (300.00 MHz) del complex **6** a temperatura ambient.

Al disminuir la temperatura el senyal de l'hidrur a l'espectre de protó es va resolent fins arribar a convertir-se en un triplet ($J=27.4$ Hz) a -70°C (Taula 3.23 i Figura 3.59) el que indica la presència de dos fòsfors equivalents en la molècula.

Taula 3.23: Dades de RMN de ^1H del complex **6** en CD_2Cl_2 a -70°C .

^1H			
Complex 6 en CD_2Cl_2 a 203K			
^1H	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
HPt	-10.10	(t)*	J(H-PPh ₃) = 27.4 (cis) J(H- ^{195}Pt) = 955.1 (*) amb satèl·lits de ^{195}Pt
Har	7-8	(m)	

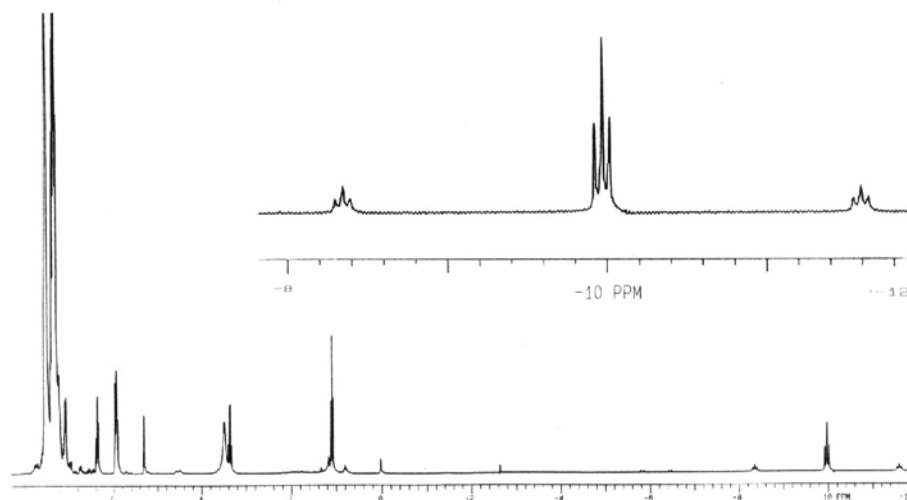


Figura 3.59: Espectre de RMN ^1H (300.00 MHz) del complex **6** a -70°C .

L'equivalència dels dos fòsfors es confirma per un únic senyal a l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ amb una $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ de 3018.5 Hz (Taula 3.24 i Figura 3.60).

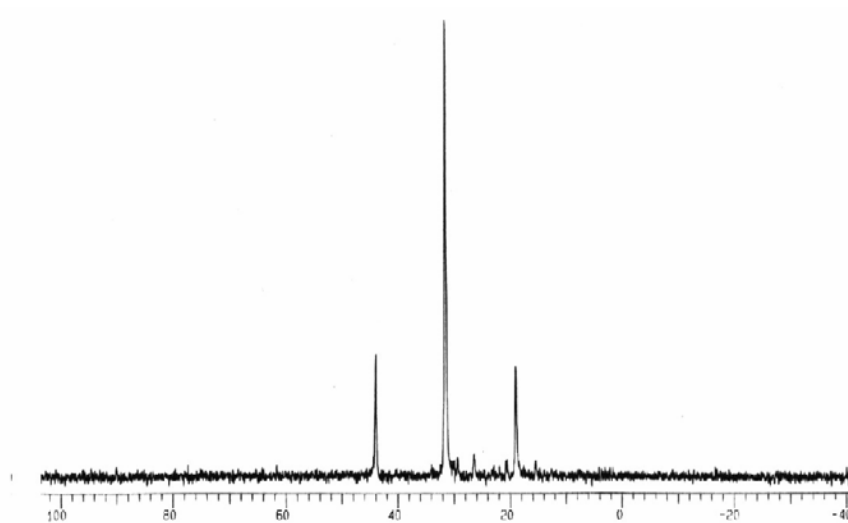
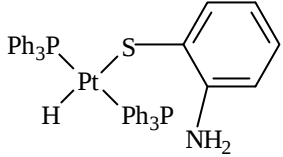


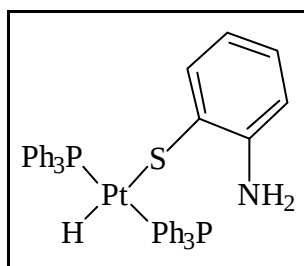
Figura 3.60: Espectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (75.40 MHz) del complex **6** a temperatura ambient.

Aquestes dades ens permeten afirmar que ens trobem davant d'un complex planoquadrat amb dues trifenilfosfines en *trans* mútuament i on el grup amino no es troba coordinat al platí (Figura 3.61).

Taula 3.24: Dades de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complex **6** en CD_2Cl_2 a temperatura ambient.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			
			
Complex 6 en CD_2Cl_2 a 298K			
^{31}P	$\delta[\text{ppm}]$	multi.	J[Hz]
PPh_3	31.96	(s)*	$J(\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 3018.5$ (*) amb satèl·lits de ^{195}Pt

En aquest cas la no coordinació del grup amino pot ser deguda a dos factors diferents. Així, des d'un punt de vista estèric, el cicle quelat de cinc membres que es formaria estaria desestabilitzat ja que la naturalesa aromàtica dels dos carbonis del cicle l'obligarien a ser pla. Per una altra part, en aquest lligand la nucleofila (característica σ -donadora) del grup amina és molt menor que per altres lligands, ja que el seu parell d'electrons no enllaçants es troba conjugat amb el sistema π del cicle aromàtic.

**Figura 3.61:** Estructura proposada per al complex **6**.

La major estabilitat d'aquest intermedi respecte a altres anàlegs que es podrien formar amb, per exemple, la N,N-dimetilcisteamina radicarà en la major acidesa del grup tiol, que afavoriria el procés d'addició oxidativa en front al procés invers, l'eliminació reductiva, que condueix als productes de partida.

El complex amb dos lligands trifenilfosfina observat amb aquest lligand indica que els hidrurs bis(trifenilfosfina)aminotiolaloplatí(II) poden ser intermedis en la reacció de síntesi dels quelats (Figura 3.55). Amb la intenció de demostrar l'existència d'aquest tipus d'intermedi en presència de trifenilfosfina i demostrar la labilitat del grup amino en els complexos aminotiolat

quelats, es va dur a terme un experiment de RMN de ^1H del complex **5** amb un i tres equivalents de trifenilfosfina en CD_2Cl_2 com a dissolvent.

L'addició d'un equivalent de PPh_3 a una solució de **5** en CD_2Cl_2 té com a efecte en RMN de ^1H l'aparició d'un nou senyal d'hidrur a -9.70 ppm, encara que molt poc intensa (aproximadament un 10%). Amb tot, es continua observant el senyal d'hidrur de **6** a aproximadament -17 ppm, amb acoblament a un fòsfor i satèl·lits de ^{195}Pt . La zona entre 1.0 i 4.0 ppm es modifica, però poc. S'ha de destacar el desdoblament del senyal corresponent al metil del grup ester, que passa de ser un triplet a dos triplets, i els senyals corresponents al metilè del grup etil que també es desdoblen. No s'observa un excessiu eixamplament de bandes.

L'addició de tres equivalents de PPh_3 té uns efectes més dràstics. Tots els senyals de l'espectre s'eixamplen i els acoblaments deixen d'observar-se, a excepció dels forts acoblaments de l'hidrur amb el ^{195}Pt . S'observa un senyal d'hidrur a -17 ppm, ample, amb satèl·lits de ^{195}Pt ($J^1\text{H}-^{195}\text{Pt} = 890$ Hz), assignable a **5**, i un hidrur d'igual intensitat a -9.70 ppm (Figura 3.63), assignable per la seva posició a l'espècie $[\text{HPt}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})-\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ on el nitrogen del quelat ha estat desplaçat per una trifenilfosfina. Aquestes característiques són típiques d'un procés de bescanvi ràpid de lligands, que s'interpreta segons l'equilibri de la Figura 3.62.

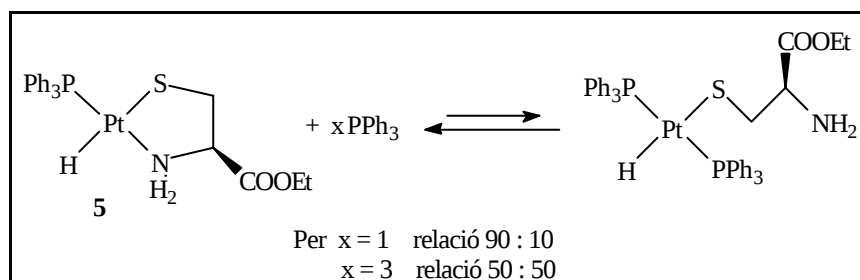


Figura 3.62: Equilibri proposat per a la reacció de **5** amb PPh_3 , amb les proporcions presents en solució segons RMN de ^1H (aproximades).

Cal destacar que, dels dos senyals en que es desdobra el metilè del grup etil de l'èster a l'espectre de la primera prova (complex **5** + 1 PPh_3), un dels senyals correspon a **5**, i és complex, amb els dos hidrògens diastereotòpics. L'altre senyal, en canvi, té la forma d'un quadruplet simple. Això s'explica perquè, efectivament, a la cisteïna monodentada, aquest grup CH_2 gaudeix de lliure rotació ràpida, i això està d'acord amb l'estructura proposada.

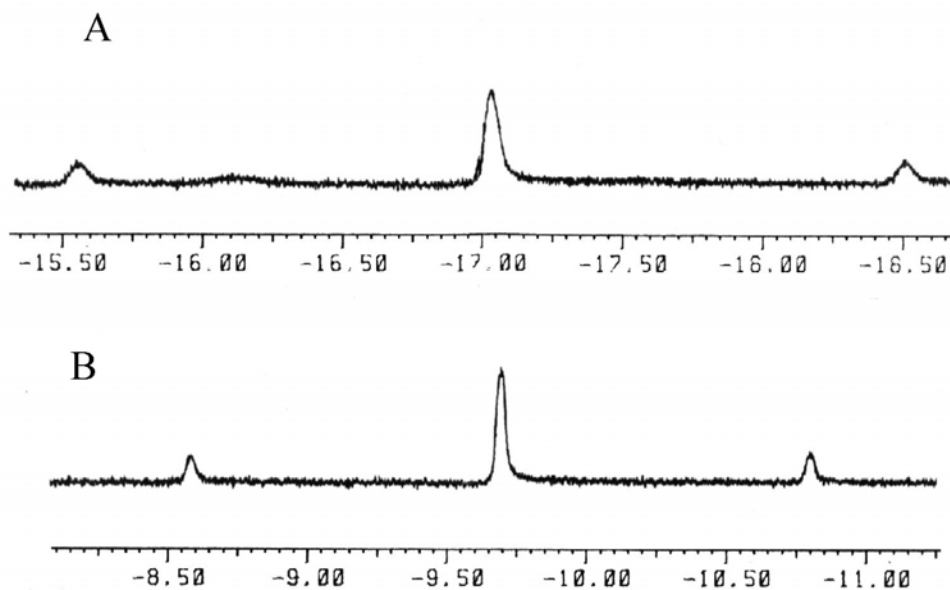


Figura 3.63: Espectre de RMN de ^1H (400.00 MHz) de **5** + 3 PPh_3 . A: Zona on apareixen els senyals corresponents a **5**. B: Zona on apareixen els senyals corresponents a $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.

Si l'estequiometria 1 Pt + 1 etilcisteïna + 4 PPh_3 , és a dir l'addició de tres equivalents de PPh_3 a **5**, igual a la del segon experiment, es porta a terme en condicions sintètiques, s'aïlla exclusivament el producte de partida: $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$. Només quan es fa servir un cert excés d'etilcisteïna s'aïlla el producte **5** amb un bon rendiment. Això indica que l'equilibri proposat està acoblat a l'equilibri d'addició oxidant del grup HSR (Figura 3.64).

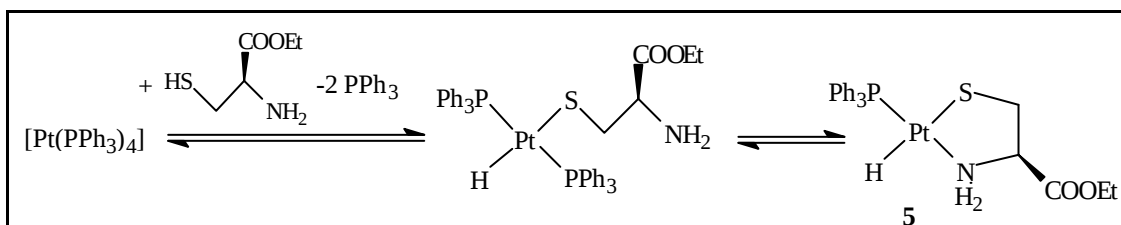


Figura 3.64: Equilibri proposat en la síntesi del complex **5**.

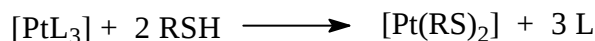
3.2 COMPLEXOS DEL TIPUS ML_2 , BIS(FOSFINOTIOLAT).

3.2.1 Introducció

Els mètodes més generals trobats a la bibliografia per preparar complexos homolèptics amb lligand tiolat és la reacció d'halurs complexos de platí (II) amb els corresponents equivalents de tiolats alcalins o de tal·li (I).^{xxviii}



Un mètode especial, molt menys emprat per a la síntesi de politiolats de platí (II) és l'addició oxidativa dels tiolats sobre precursors de Pt (0):



El primer mètode té l'avantatge de partir d'un producte comercial, però té l'inconvenient que aquest precursor només es solubilitza bé en aigua, el que dificulta les operacions sintètiques. El segon mètode, tot i necessitar d'un pas més, la síntesi del precursor, permet la utilització d'un ampli ventall de dissolvents, el que facilita la manipulació i la recuperació del producte final. Tots dos mètodes han estat assajats.

El lligand tiolat mostra tendència a unir-se com a pont entre dos metalls donant lloc a compostos polinuclears (Figura 3.65).

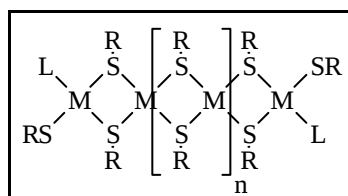


Figura 3.65: Tendència del lligand tiolat a formar pont.

El grau de polimerització al que es pot arribar depèn dels impediments estèrics que provoca la cadena del tiolat i també del precursor metàl·lic pel que respecta a la naturalesa del

metall i dels grups sortints.

Pel que fa a la cadena del tiolat, el grau de polimerització disminueix en augmentar els requeriments estèrics del grup orgànic enllaçat a l'àtom de sofre. Pel que fa als precursors metàl·lics, per als elements del grup 10 en estat d'oxidació +2, la capacitat de donar estructures polimèriques disminueix en augmentar el nombre atòmic. Aquesta tendència es veu modificada lleugerament per la naturalesa dels grups sortints de forma que disminueix en augmentar la força de l'enllaç metall-grup sortint.

Un altre paràmetre a tenir en compte és la introducció d'un segon lligand en l'estructura del tiolat. La tendència a la quelatació d'aquests tipus de complexos provoca la disminució del grau de polimerització degut a l'ocupació d'una posició de coordinació pel segon àtom donor.

Així, per al Ni (II), tot i la seva tendència a formar estructures polimèriques, la utilització del lligand 2-(difenilfosfino)etanotiolat dona lloc únicament a dímers^{xxix} (Figura 3.66).

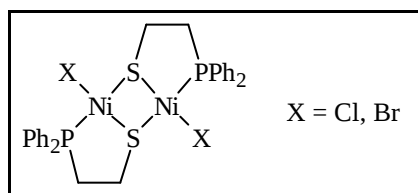
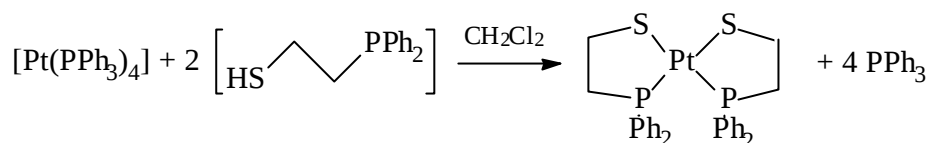


Figura 3.66: Dímers formats pel lligand 2-(difenilfosfino)etanotiolat amb níquel.

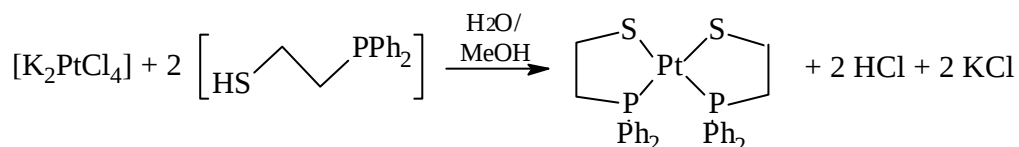
Això ens permet suposar que la utilització de dos equivalents de lligand 2-(difenilfosfino)etanotiol per equivalent de platí (II) pugui conduir a l'obtenció de compostos mononuclears bisquelats, degut a la baixa tendència a la polimerització mostrada pel Pt(II).

3.2.2 bis(2-(difenilfosfino)etanotiolat)platí (II).

L'addició de dos equivalents de 2-(difenilfosfino)etanotiol sobre una dissolució a temperatura ambient de tetrakis(trifenilfosfin)platí(0) en CH_2Cl_2 i en atmosfera inert produeix la ràpida decoloració de la mescla de reacció. El producte obtingut es recupera en un 60 % per cristal·lització amb èter etílic a partir de la mescla de reacció un cop concentrada al buit.



El mateix producte, amb millor rendiment (90 %) s'obté quan s'afegeixen dos equivalents del lligand, en dissolució de metanol, sobre una dissolució aquosa de tetracloroplatinat potàssic. En aquest cas el producte precipita directament de la mescla de reacció i es recupera per filtració



L'estequiometria del producte obtingut es correspon amb les dades de l'anàlisi elemental per al complex bisquelat. Pel que es refereix a la caracterització espectroscòpica del producte obtingut, l'espectre d'IR en pastilla de KBr mostra els senyals de les tensions corresponents al lligand (Taula 3.25 i Figura A27 de l'annex).

Taula 3.25: Dades d'IR en pastilla de KBr per al complex **8**.

Complex, número $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 8	
Assignació	ν , cm^{-1}
C-H st.(ar)	3043.7 (de),
C-H st.(al)	2917.2 (de), 2952.3 (de), 2846.9 (de)
C=C st.	1433.0 (in)
P-C i C-H δ (ar)	1103.0 (in), 694.6 (in), 526,3 (in)

La RMN de protó és consistent amb la composició del complex; a part dels senyals de protons aromàtics del grup difenilfosfino, s'observa un multiplet de segon ordre a 2.52 ppm que

engloba els protons alifàtics de la molècula (Figura 3.67). El metilè unit a sofre i el que està unit a fòsfor surten en aquest cas a desplaçaments químics molt propers. Això, juntament amb l'acoblament entre protons i amb el fòsfor, fa l'espectre complex. La relació entre protons aromàtics i protons alifàtics és 10 / 4 respectivament.

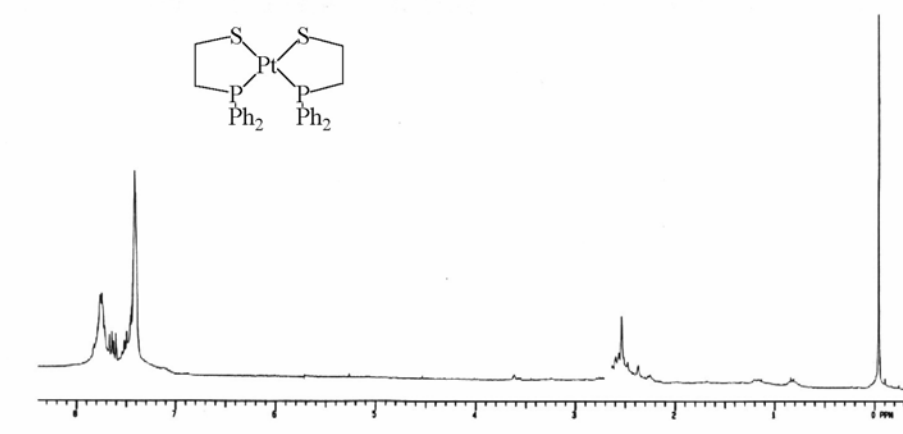


Figura 3.67: Espectre de RMN de ^1H (300.00 MHz) del complex **8** en CDCl_3 a temperatura ambient.

A l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ s'observa un sol singlet a 61.70 ppm amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt ($J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2810.9 \text{ Hz}$), (Figura 3.68).

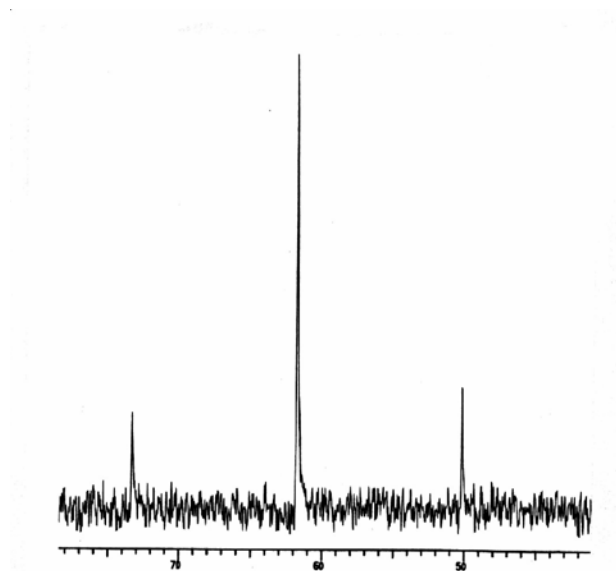


Figura 3.68: Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.45 MHz) en CD_2Cl_2 del complex **8** a

temperatura ambient.

L'únic singlet indica l'equivalència dels dos fòsfors units a platí presents a l'estructura. El desplaçament químic del fòsfor es propi dels que formen part d'un anell quelat. Tenint en compte que el producte és diamagnètic i amb les dades espectroscòpiques obtingudes es poden proposar dues estructures monomèriques amb geometria planoquadrada (Figura 3.69).

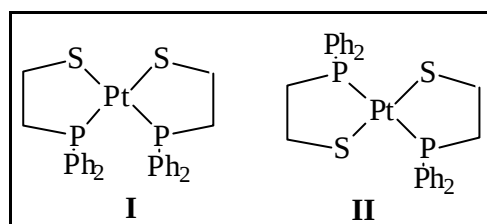


Figura 3.69: Estructures monomèriques proposades per al complex 8.

Si bé no hi ha dades que explícitament discriminin entre els dos isòmers, Wild i col·laboradors detecten només l'isòmer *cis* (I) quan utilitzen el lligand anàleg 2-(metilfenilfosfino)etanotiolat.³⁰

Amb la intenció de conèixer de forma definitiva la geometria d'aquest compost, es va obtenir el producte en forma monocristal·lina. Després de múltiples intents de cristal·lització en diferents combinacions de dissolvents, es van obtenir uns pocs cristalls de mida molt petita. Sorprenentment, el producte obtingut no és el bisquelat de platí desitjat sinó un compost dímer amb pont difenilfosfur (Figura 3.70).

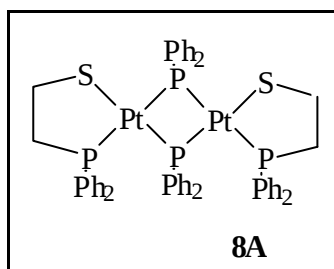


Figura 3.70: Estructura proposada per al cristall obtingut amb el lligand 2-(difenilfosfino)etanotiol.

Els cristalls, obtinguts per recristal·lització en CH_2Cl_2 /èter etílic/èter butílic presentaven el

mateix hàbit, en forma d'agulles, de color groc pàl·lid. Va escollir-se un cristall representatiu i es va muntar al difractòmetre Enraf-Nonius CAD-4. Es van recollir reflexions (8521) entre $\theta = 1,28$ i $24,98^\circ$.

L'estructura es va resoldre en trobar les coordenades dels àtoms de platí per mètodes directes (SHELXS-86, SHELXS-93) i es va afinar per mètodes de mínims quadrats sobre les F observades.

Es van realitzar les correccions anisotròpicament per tots els àtoms pesants (Pt, C, P, S). Els grups fenil han estat refinats anisotròpicament com a grups rígids i els hidrògens es van introduir al final en posicions calculades i afinades posteriorment amb un paràmetre d'agitació tèrmic isotròpic.

Les dades cristal·logràfiques i de resolució es troben a la secció experimental i la representació gràfica és a les Figures 3.71-3.73.

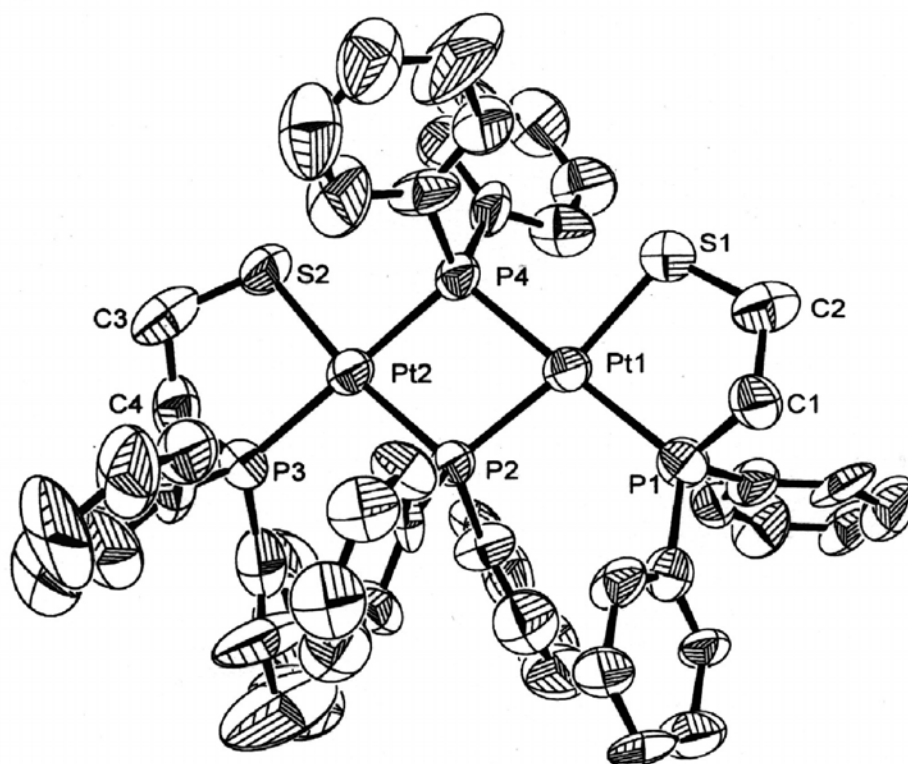
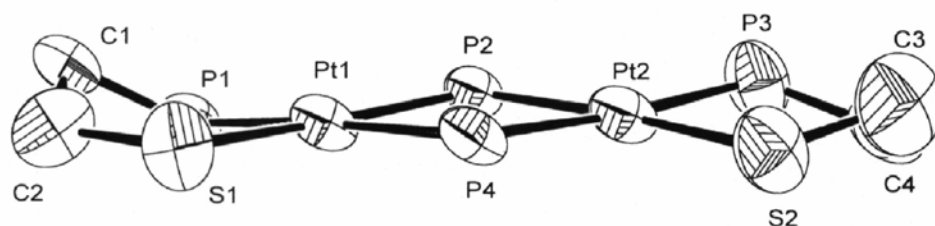


Figura 3.71: Representació ZORTEP de l'estructura del complex **8A**, projectada

perpendicularment al pla de coordinació dels dos platins (no s'inclouen els hidrògens).

L'entorn de cada platí és planoquadrat apreciablement distorsionat per la presència dels grups difenilfosfur pont. L'angle format entre els àtoms de platí i els fòsfurs ponts és de només $76,9(2)^\circ$. Un segon paràmetre que distorsiona la geometria planoquadrada és la presència del lligand quelat. Així, l'angle S-Pt-P (S i P com àtoms donors del quelat) és, en promig, de $85,1^\circ$, inferior al teòric (90°) degut a la tensió provocada pel lligand quelat.



*Figura 3.72: Visió lateral del complex **8A** on es pot observar la geometria plana de la unitat Pt1-P2-Pt2-P4 i l'entorn planoquadrat al voltant de cada àtom de platí.*

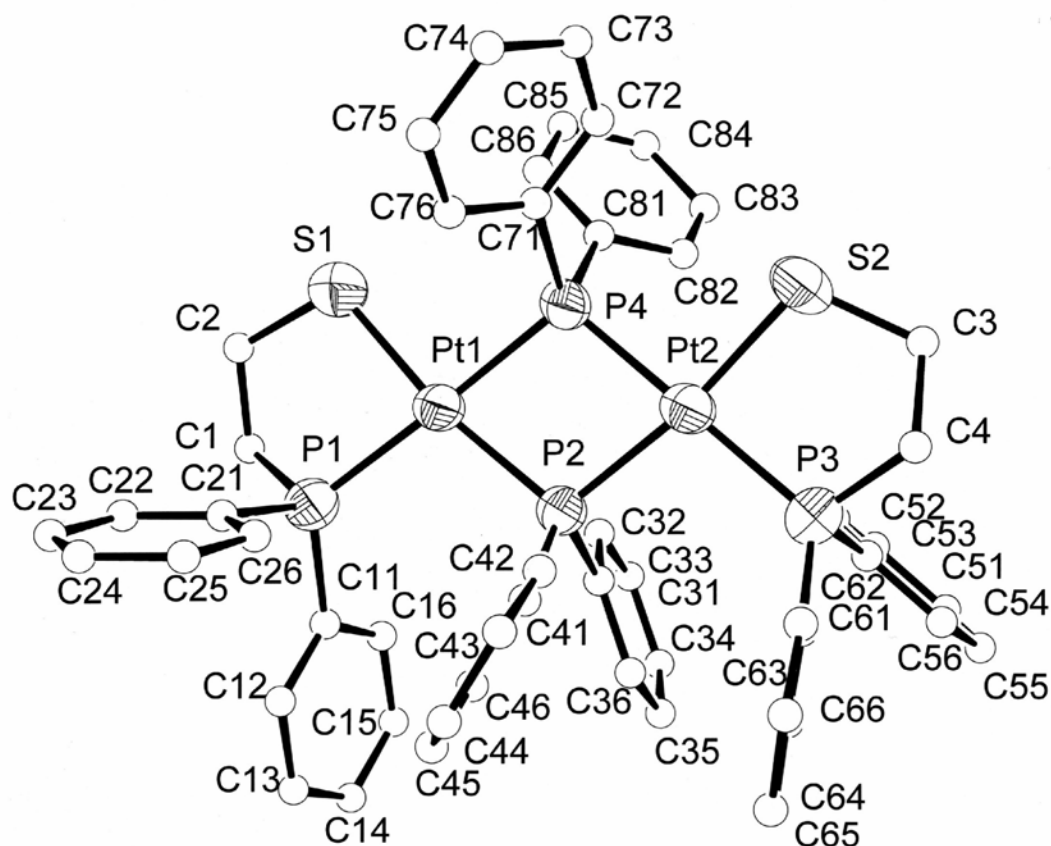


Figura 3.73: Representació de l'estructura del complex 8A. S'inclouen tots els àtoms pesants amb l'etiqueta assignada.

La presència d'aquests dos angles de coordinació tan tancats produeix que els altres dos angles de la geometria planoquadrada siguin superiors al teòric, especialment l'angle format pel platí amb el fòsfor del quelat i el fòsfor pont, que és en promig de $103,2^\circ$. Aquest angle tan obert és degut, també, al fet que el complex mostra una geometria cis, el que provoca fortes repulsions estèriques entre els fenils dels fòsfors P1, P2 i P3. L'angle format entre els platins, els sofres del lligand quelat i el fòsfor P4 ($94,9^\circ$ en promig) és inferior a l'anterior donat que en aquest cas no apareixen impediments estèrics ja que el sofre només suporta com a substituent la cadena del quelat.

Tot i aquestes distorsions, la suma dels angles de coordinació al voltant dels àtoms de platí ($360,1^\circ$ i $360,2^\circ$) mostra que la coordinació és plana. La planaritat de la coordinació queda

trencada si es consideren els carbonis de la cadena del lligand quelat. Aquesta cadena adopta una conformació δ .

La unitat cíclica Pt1-P2-Pt2-P4 també és plana, i la suma dels quatre angles és de 359.8° . D'aquesta forma, el baix valor dels angles P2-Pt-P4 queda compensat per un angle Pt1-P-Pt2 de 104.0° , en promig. La planaritat dels cicles M-P-M-P formats per fòsfurs pont és observada habitualment,³¹ encara que també es coneixen alguns compostos amb aquesta unitat plegada.^{31, 32}

La distància Pt-Pt és de 362,2 pm, molt superior a la suma dels radis covalents, el que descarta la presència d'un enllaç Pt-Pt. Les distàncies platí-fòsfor del quelat són, en promig, més curtes que les distàncies platí-fòsfor pont (229,0 ppm front 232,2 i 230,7 ppm).

Per una altra part s'observa una diferència en les distàncies Pt-fòsfor pont depenent del lligand situat en la posició *trans*. Així, quan en *trans* se situa un sofre, la distància és inferior que quan és un fòsfor el que se situa en *trans* (230,7 ppm i 332,2 ppm, respectivament). Aquesta observació està d'acord amb el major efecte (i influència) *trans* d'una fosfina respecte un grup tiolat. Aquestes distàncies Pt-fòsfor són inferiors a d'altres descrites, com és el complex $[\text{HfIr}_4\text{Pt}(\text{dppe})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu\text{-PCH}_2^t\text{Bu})(\mu\text{-PPh}_2)]$, per bé que en aquest complex els fòsfurs actuen de pont entre més de dos metalls.³³

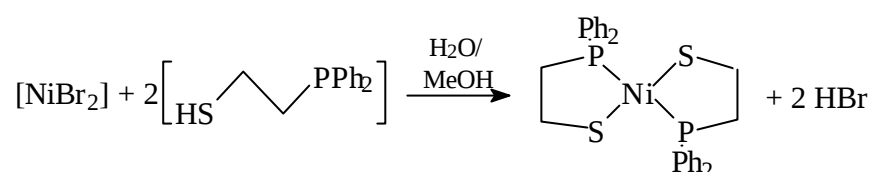
Les distàncies platí-sofre són, en promig, de 231,7 ppm, lleugerament superior a les distàncies Pt-fosfina però del mateix ordre que les distàncies Pt-fòsfor pont.

L'obtenció del producte **8A** enlloc del bisquelat desitjat **8** respon a la dificultat que mostra el complex bisquelat per cristal·litzar. Així, Strickler, al 1969, ja va descriure els problemes que representava la cristal·lització d'aquest producte.³⁴ Només va poder obtenir cristalls en presència de nitrat de plata, però aquests cristalls corresponien al complex *catena*- $[\text{AgPt}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]\text{NO}_3$. Aquesta és fins el moment l'única estructura resolta per a un complex fosfinotiolat de platí (II) amb estequiometria ML_2 .

En quant a l'obtenció del complex **8A**, la purificació del lligand 2-(difenilfosfino)etanotiol (**L1**) per destil·lació a pressió reduïda sempre condueix a un material que conté petites quantitats de difenilfosfina. La presència d'aquest producte pot ser la causant de la formació del complex dimèric amb ponts difenilfosfur **8A**.

3.2.3 bis(2-(difenilfosfino)etanotiolat)níquel(II).

L'addició de dos equivalents de 2-(difenilfosfino)etanotiol dissolt en metanol sobre una dissolució a temperatura ambient de dibromur de níquel en aigua i sota atmosfera inert dóna lloc al complex bis(2-(difenilfosfino)etanotiolat)níquel(II). El producte final precipita directament com a sòlid cristal·lí que es pot recuperar per filtració amb rendiments superiors al 80 %.



L'estequiometria proposada pel compost final es correspon amb les dades de l'anàlisi elemental. L'estructura de la molècula s'ha caracteritzat per tècniques espectroscòpiques (IR, RMN) i per difracció de raigs-X en monocristall.

A l'espectre d'IR, realitzat en pastilla de KBr, només s'observen els senyals corresponents al lligand difenilfosfinoetanotiolat (Taula 3.26 i Figura A28 de l'annex). Aquest espectre és molt semblant al del complex anàleg de platí i és consistent amb l'estructura del complex.

Taula 3.26: Dades d'IR en pastilla de KBr per al complex **9**.

Complex, número $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 9	
Assignació	ν , cm^{-1}
C-H st.(ar)	3043.7 (de)
C-H st.(al)	2917.2 (de), 2952.3 (de), 2846.9 (de)
C=C st.	1433.0 (in)
P-C i C-H δ (ar)	1102.0 (in), 747.4 (in), 695.4 (in), 527.7 (in)

A l'espectre de RMN de protó s'observen els senyals dels protons aromàtics del grup difenilfosfino que integren 10 H i els senyals dels protons alifàtics de la cadena quelat en dos multiplets a 2.65 i 2.36 ppm que integren 2 H cadascun d'ells (Figura 3.74). Els carbonis aromàtics apareixen entre 127 i 135 ppm i els alifàtics de la cadena apareixen a 38.70 i 25.04

ppm a l'espectre de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

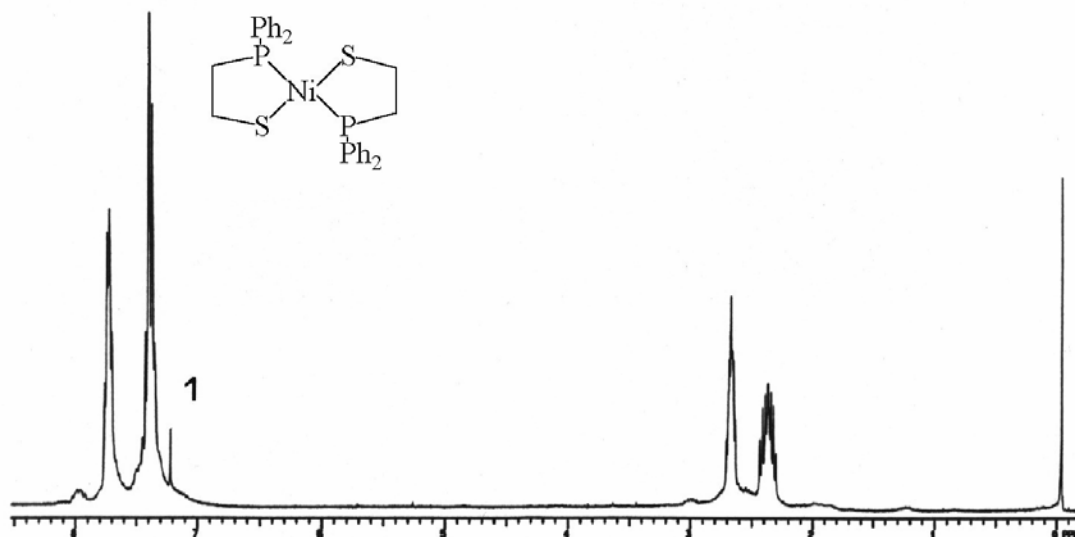


Figura 3.74: Espectre de RMN de ^1H (300.00 MHz) del complex **9** en CDCl_3 a temperatura ambient. 1: Traces de CHCl_3

L'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, com en el cas del platí, mostra un únic singlet a 66.31 ppm el que demostra l'equivalència dels dos fòsfors units a la molècula.

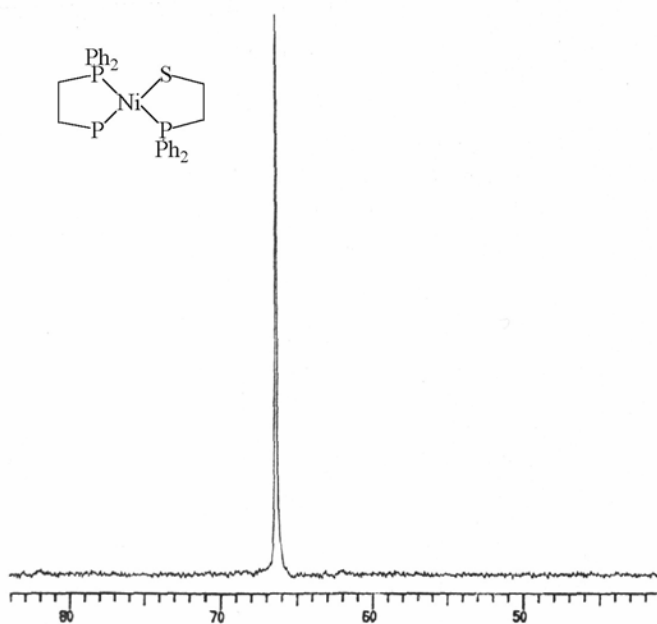


Figura 3.75: Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.45 MHz) del complex **9** en CDCl_3 a

temperatura ambient.

És important destacar que les dades espectroscòpiques són anàlogues a les del bisquelat de platí. A diferència del cas anterior, per al bisquelat de níquel sí que ha estat possible la resolució de la seva estructura (Figures 3.76 i 3.77).

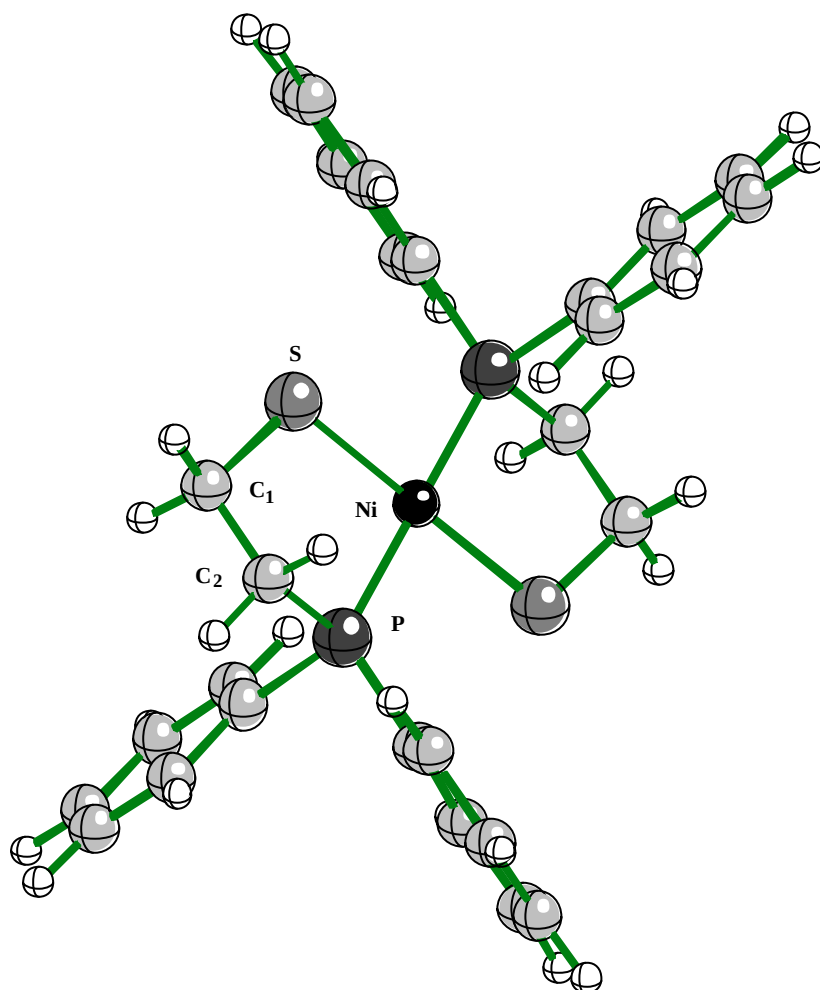


Figura 3.76: Dibuix del complex 9 elaborat segons les dades obtingudes per difracció de raig-X.

Els cristalls de $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, **9**, van formar-se d'una solució en metanol. La mostra era homogènea sota el microscopi i tots els cristalls presentaven el mateix hàbit, en forma de prismes plans (plaques) de color verd oliva transparents. Va escollir-se un cristall representatiu i es va muntar al difractòmetre Enraf-Nonius CAD-4. Es van recollir dades amb escombrats ω -

2θ fins un valor límit $2\theta = 50^\circ$.

L'estructura es va resoldre en trobar les coordenades dels àtoms de níquel per mètodes directes (SHELK 86) i es va afinar per mètodes de mínims quadrats sobre les F observades. Es van fer les correccions anisotròpicament per tots els àtoms pesants (Ni, P, S, C). Els hidrògens es van incloure al final en posicions calculades i van ser afinats amb un paràmetre d'agitació tèrmic isotròpic global per tots ells que va resultar $U_{\text{iso}} = 0.076$. Donada la mida del cristall i el coeficient d'absorció, en aquest punt no s'ha fet cap correcció d'absorció.

Les dades cristal·logràfiques i de resolució i afinament de l'estructura es poden trobar a la secció experimental.

El grup NiS_2P_2 és estrictament pla, si bé els carbonis de les cadenes quelat no es troben en el mateix pla degut a la conformació que adopten els quelats de cinc membres. Per una altra part, la presència del quelat tensiona lleugerament l'estructura planoquadrada ja que l'angle SNiP per a àtoms donors del mateix lligand és de 87.6° mentre que pot arribar fins a 92.4° quan els dos àtoms donors no són del mateix lligand.

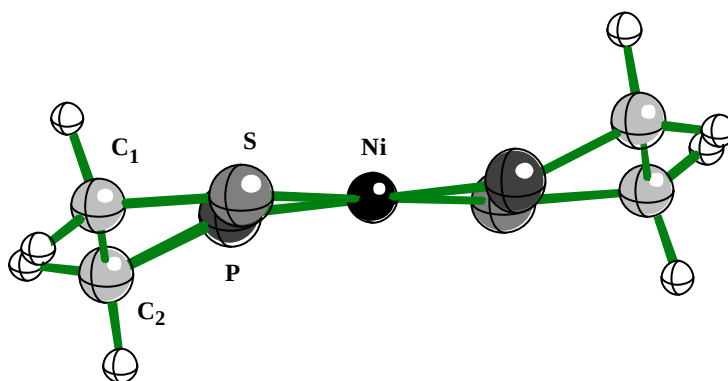


Figura 3.77: Visió lateral del complex 9 on pot observar-se la simetria plana al voltant de l'àtom de níquel. Els grups fenil s'han omès per raons de claredat.

Les distàncies entre el Ni (II) i els àtoms donors són de 219.0 pm per al grup fosfino i de 217.3 pm per al grup tiolat. La distància Ni-P és superior a la trobada en compostos dinuclears amb el mateix lligand (Figura 3.78).

La major distància d'enllaç Ni-P en el nostre compost pot ser deguda a que en la posició

trans s'hi situa un altre grup difenilfosfino que presenta una major influència *trans* que no pas el grup tiolat. El mateix succeeix amb la distància d'enllaç Ni-S, si bé en aquest cas la comparació no és tan evident ja que el sofre coordina de forma diferent.

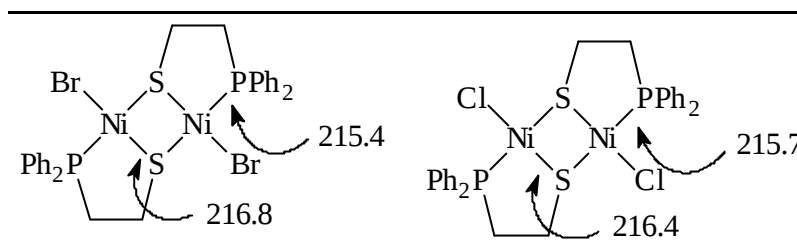


Figura 3.78: Distàncies en pm Ni-P i Ni-S per complexos dinuclears model amb lligand 2-fosfinotiolat.

ⁱ: R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica. *Inorg. Synt.*, **1968**, Vol XI, 105

ⁱⁱ: L. Malatesta, R. Cariello, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323

ⁱⁱⁱ: R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 319

^{iv}: H.B. Kagan, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press Oxford, **1982**, 8, 463

^v: C. A. McAuliffe (ed.), 'Transition Metal Complexes of Phosphorous, Arsenic and Antimony Ligands', Wiley, New York, **1973**

^{vi}: A. Sen i J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1073

^{vii}: V. Albano, P.L. Bellon i V. Seatturin, *Chem. Commun.*, **1966**, 507

^{viii}: J. P. Birk, J. Halpern i A. L. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4471

^{ix}: J. Chatt, R. Dilworth, J.A. Schmutz, J.A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 10, 1575.

^x: M. Wieber, T. Clñarius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 1288.

^{xi}: K. Issleib, K.D. France, *J. Prakt. Chem.*, **1973**, 315, 471.

¹²: D. M. Roundhill. *Adv. Organomet. Chem.*, **1975**, 13, 273

¹³: E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. Ed. Blackwell, Oxford, **1991**

¹⁴: a) A.E. Keskinen, C.V. Senoff. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, 201

b) R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Serge and F. Conti. *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 522

¹⁵: R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Ed. Wiley, New York, **1988**

¹⁶: G. Aullón, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3137.

¹⁷: P. F. Schrier, P. W. Atkins, C. H. Langford. *Inorganic Chemistry*, Ed. Oxford, Oxford, **1990**

¹⁸: R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Ed. Wiley, New York, **1988**

¹⁹: R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 34, 219

²⁰: C. J. Hawkins, J. A. Palmer, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 44, 1

²¹: J. R. Gollgoly, C. W. Hawkins, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 156

²²: G. R. Brubaker, D. W. Johnson. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 53, 1

²³: E.L. Eliel, S. H. Wilen. *Stereochemistry of organic compounds*. Ed Wiley, New York, **1994**

J. R. Gollgoly, C. W. Hawkins, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 156

²⁴: L. J. De Hayes, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1050

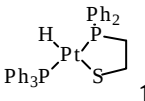
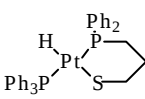
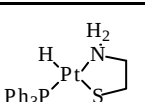
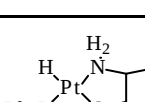
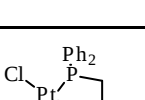
^{xxv}: K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Ed. Wiley, New York, **1986**

^{xxvi}: K.S. Wyatt, K.N. Harrison, C.N. Jensen, *Inorganic Chemistry*. **1992**, vol 31 no 18, 3865

-
- ^{xxvii}: H. B. Kagan, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press Oxford, **1982**, 8, 463
- ^{xxviii}: R. G. Doyle. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 85
- ^{xxix}: T. Gerdau, W. Klein, R. Kramolowsky. *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, 11, 1663
- K. Aurivilius, G.I. Berinsson. *Acta Cryst.* **1981**, 1338, 1295
- ³⁰ P.H. Leung, J.L.W. Martin, S.B. Wild *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3396.
- ³¹ O.T. Beachley, Jr., D.B. Rosenblum, M.R. Churchill, C.H. Lake, L.M. Tooney. *Organometallics*, **1996**, 15, 3653.
- ³² O.T. Beachley, Jr., S-H.L. Chao, M.R. Churchill, C.H. Lake. *Organometallics*, **1996**, 15, 3088.
- ³³ M.H. Araujo, A.G. Avent, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, M.D. Vargas, *Organometallics*, **1998**, 17, 5460.
- ³⁴ P. Strickler *Helv. Chim Acta* **1969**, 52, 270

4. HIDROFORMILACIÓ DE L'ESTIRÈ

Taula 4.1: Dades obtingudes amb els precursors descrits en aquest treball i amb precursors clàssics de Pt (II) i Pt (0).

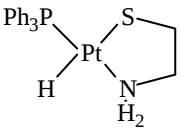
Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1									
Complex	Rx ^a	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^b	Conv. (%)	Aldehids ^c (%)	Regio (n:iso)
 1	F16	5	-	80	70	8	1.68	1.38	61:39
	F111	5	-	100	100	24	10.73	9.65	58:42
	F118	5	5	100	70	24	6.5	5.38	80:20
 2	F24	5	-	80	70	8	3.52	2.76	55:45
	F28	5	-	100	100	24	26.86	25.85	61:39
	F214	5	5	100	70	24	16.11	15.15	80:20
 3	F31	5	-	80	70	8	5.84	5.29	54:46
	F312	5	-	100	100	24	21.74	19.81	47:53
	F319	5	5	100	100	24	13.93	12.49	78:22
 5	F54	5	-	80	70	8	5.50	5.00	45:55
	F58	5	-	100	100	24	30.65	28.07	44:56
	F519	5	5	100	70	24	17.70	16.26	82:18
 7	F72	5	-	80	70	8	0.18	-	-
	F74	5	-	100	100	24	3.61	2.69	29:71
	F79	5	5	100	100	24	8.70	7.96	74:26
[Pt(PPh ₃) ₄]	F81	5	-	80	70	8	8.69	8.16	74:26
	F82	5	-	100	100	24	9.89	9.63	73:27
	F83	5	5	100	100	24	7.52	6.90	78:22
[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	F91	5	-	80	70	8	53.22	48.88	43:57
	F92	5	-	100	100	24	81.34	75.11	43:57
	F93	5	5	100	100	24	22.85	22.28	76:24

4.1 Complexos aminotiolat

4.1.1 Complex $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (3)

El complex **3** en absència de SnCl_2 com a cocatalitzador no és precursor actiu en la hidroformilació de l'estirè, obtenint-se només petites quantitats de producte d'hidrogenació. Quan s'afegeix un excés de lligand auxiliar, PPh_3 , no s'observa reacció. (Taula 4.2)

Taula 4.2: Resultats obtinguts en la hidroformilació de l'estirè utilitzant el precursor **3** en absència de cocatalitzador

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl_2 (eq)	PPh_3 (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F31	-	-	80	70	8	0.11	0.4	-	-	-	
F32	-	-	80	70	24	0.20	0.8	-	-	-	
F33	-	-	80	120	24	0.23	0.9	-	-	-	
F34	-	-	100	70	24	0.22	0.9	-	-	-	
F35	-	2	100	70	24	0	-	-	-	-	Inactiu

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

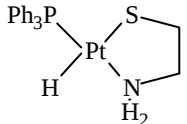
4.1.1.1 Efecte de la presència de SnCl_2 .

L'addició de SnCl_2 al complex **3** dona lloc a sistemes catalítics amb una baixa activitat en la reacció d'hidroformilació, observant-se també l'aparició del producte d'hidrogenació de l'olefina (Taula 4.3).

L'augment de la quantitat de SnCl_2 addicionada no afecta apreciablement l'activitat del sistema ni tampoc la regioselectivitat, produint els dos aldehids possibles en aproximadament la mateixa quantitat.

El paper del SnCl_2 en sistemes catalítics formats per clorocomplexos de Pt(II) ha estat àmpliament estudiat.^{1,2,3,4,5} Un mecanisme general per a la reacció d'hidroformilació amb precursors de Pt (II) es representa a la Figura 4.1.

Taula 4.3: Efecte de l'addició de catalitzador (SnCl_2) en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **3**.

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl_2 (eq)	PPh_3 (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F36	2	-	80	70	8	5.02	20	2.5	4.59	55:45	
F37	5	-	80	70	8	5.84	23	2.9	5.29	54:46	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

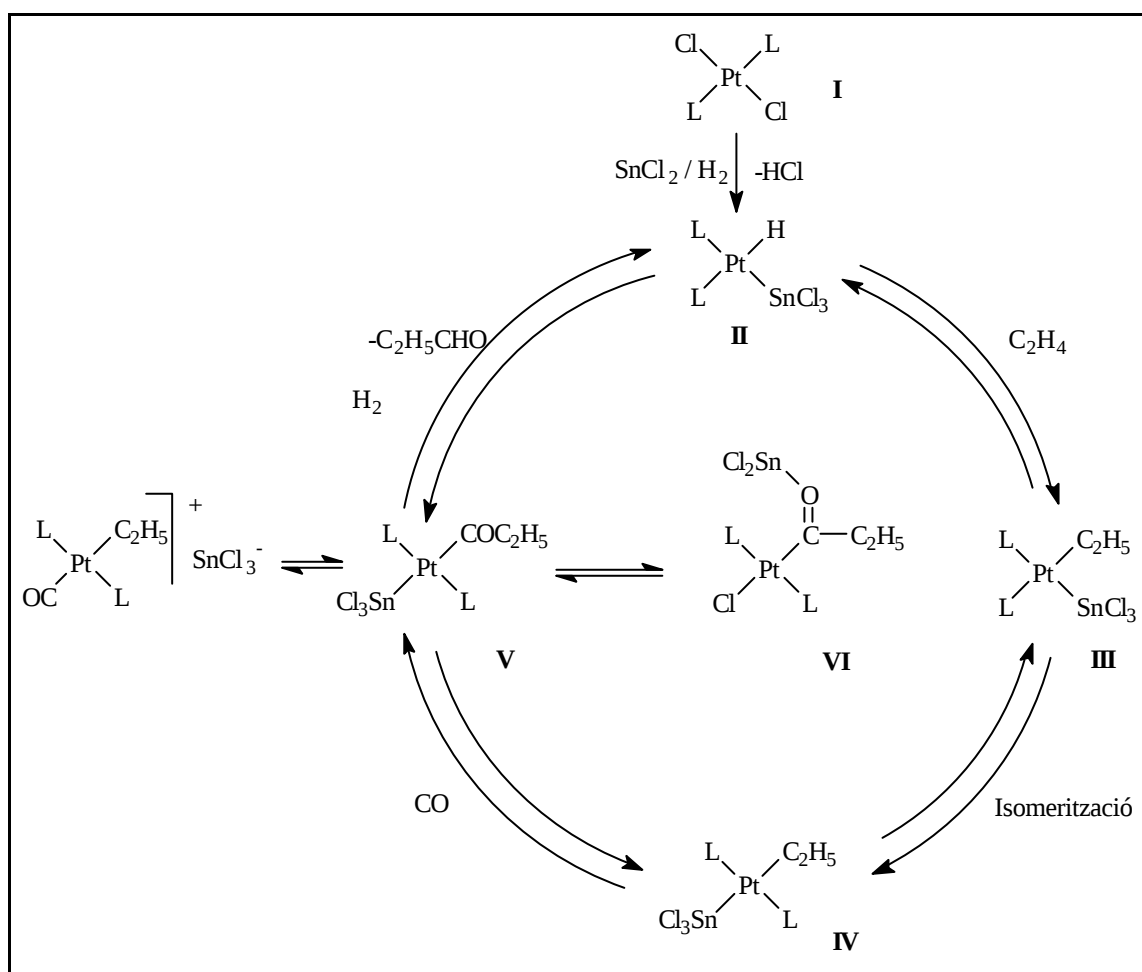


Figura 4.1: Cicle catalític proposat per a la hidroformilació de l'etilè.

En aquest mecanisme el pas determinant del cicle catalític es considera la hidrogenòlisi del complex **V**.⁵ Sobre aquest intermedi el SnCl_2 pot actuar de diferents formes:

- i) com a àcid de Lewis coordinant-se a l'oxigen del grup acil de l'intermedi **V** donant lloc al carbenoid **VI**.^{1,2,4 i 5}
- ii) generant l'anió SnCl_3^- que pot actuar tant com a contraanió donant lloc a complexos catiónics, o bé actuant com a lligand amb formació d'enllaços Pt-Sn.¹⁻⁵

En quant a la seva actuació com a àcid de Lewis, els estudis realitzats indiquen que les espècies acíliques **V** generen en presència d' H_2 l'aldehid corresponent molt més ràpidament que els carbenoids del tipus **VI**.^{1,4} Per aquesta raó s'acostuma a descartar que la coordinació del SnCl_2 a l'acil augmenti apreciablement la velocitat de la reacció.

Pel que fa a la formació de l'anió SnCl_3^- és coneguda la gran capacitat que té aquest anió per formar per coordinació espècies pentacoordinades de Pt(II), el que fa descartar habitualment que el seu paper de contraanió en espècies catióniques afecti al cicle catalític.⁵ Per una altra part, s'ha observat que les espècies acíliques del tipus $[\text{Pt}(\text{COR})(\text{solvent})(\text{PPh}_3)]\text{SnCl}_3$ no són hidrogenolitzades en presència d' H_2 i CO.⁴ Normalment, l'efecte de l'addició de SnCl_2 sobre la capacitat catalítica dels sistemes de platí es relaciona amb la formació d'espècies amb un enllaç Pt- SnCl_3 . Aquestes espècies s'acostumen a considerar intermedis importants en els cicles catalítics ja que intervenen en el procés d'inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H per donar les espècies alquíliques **III**. Per exemple, s'ha observat que el procés de desinserció de l'etilè en aquestes espècies es minimitza en presència d'un excés de SnCl_2 .³ (Figura 4.2).

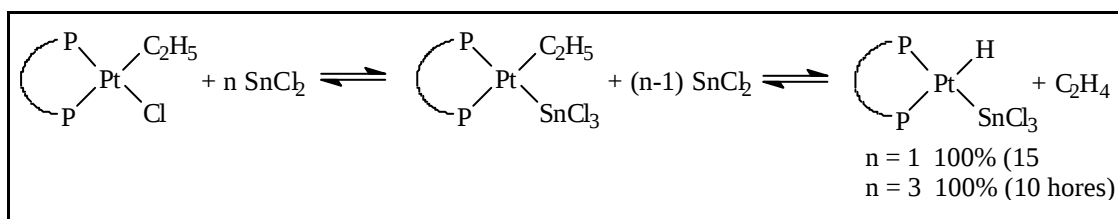


Figura 4.2: Efecte de l'addició d'un excés de SnCl_2 en el procés de desinserció de l'etilè.

Els complexos amb enllaç Pt- SnCl_3 també es consideren importants en el procés d'inserció de CO en l'enllaç Pt-C dels intermedis alquílics **IV** per donar lloc als derivats acílics **V**. Per exemple, s'ha observat que la inserció de CO en els complexos alquílics és molt més

ràpida en presència de SnCl_2 .³ (Figura 4.3).

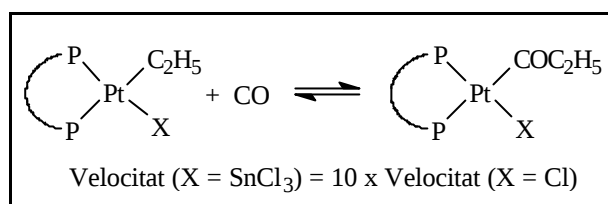


Figura 4.3: Efecte de l'addició de SnCl_2 en el procés d'inserció de CO.

Finalment, l'efecte de l'enllaç Pt-SnCl_3 també s'observa en el procés determinant de la velocitat de reacció. Per exemple, els cloro-acil complexos de Pt(II) no pateixen hidrogenòlisi, mentre que els tricloroestannil-acil complexos ho fan amb facilitat.^{1,3}

En l'estudi realitzat en aquest treball, la inexistència de lligands halur en el complex precursor i la utilització d'un lligand no halogenat, evita la formació de l'anió SnCl_3^- . Tot i que la possible formació d'una espècie SnCl_2SR^- no ha estat estudiada en profunditat, els espectres de protó i fòsfor-31 realitzats pel complex hidrurfosfinotiolat **2** (espectres A24 i A 25 de l'annex) mostren que l'addició de dos equivalents de SnCl_2 provoca una variació en els desplaçaments químics dels lligands hidrur ($\Delta\delta = -1,1$ ppm) i fosfina ($\Delta\delta_{\text{PPh}_3} = 1,6$ ppm i $\Delta\delta_{\text{PPh}_2} = -5,6$ ppm) i una variació en les constants d'acoblament ($\Delta J_{\text{H-P}} = -3,4$ i $-0,4$ Hz; $\Delta J_{\text{P-P}} = -29,4$ Hz; $\Delta J_{\text{H-}^{195}\text{Pt}} = 149,3$ Hz; $\Delta J_{\text{P-}^{195}\text{Pt}} = -49,1$ i -96 Hz). L'addició del SnCl_2 també produeix una variació en la relació entre les espècies en equilibri presents en dissolució. Per contra, en cap dels dos espectres s'observen satèl·lits de ^{117}Sn i ^{119}Sn el que indica que l'estany no s'ha unit directament al platí ni a cap dels lligands hidrur o fosfina.⁶

En aquest sentit, l'efecte de l'addició de SnCl_2 s'ha de trobar en la capacitat que aquest té d'actuar com a àcid de Lewis front a un grup acil o front a lligands amb àtoms donadors no actius en RMN.

Segons un mecanisme com el proposat a la bibliografia¹ modificat per als complexos descrits en aquest treball, (Figura 4.4) el primer pas de la reacció seria la inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H .

Per aquest procés s'acostuma a suposar un intermedi pentacoordinat resultant de la interacció entre l'olefina i el complex de partida.⁵ La posterior inserció de l'olefina coordinada

en l'enllaç Pt-H dóna lloc als complexos alquilics corresponents (Figura 4.5).

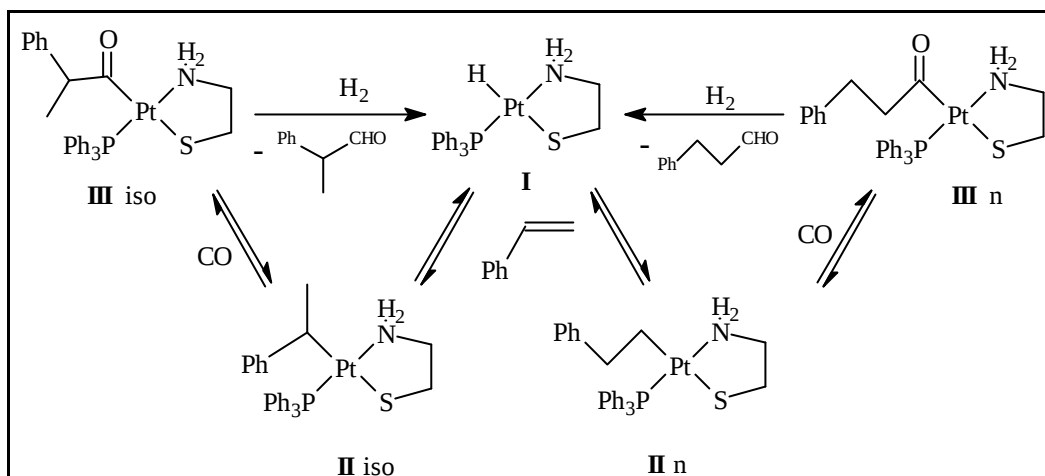


Figura 4.4: Mecanisme proposat per a la reacció d'hidroformilació utilitzant complexos hidrur aminotiolat de Pt (II).

La geometria d'aquests intermedis alquilics és inicialment *cis*, però evoluciona ràpidament cap als corresponents isòmers *trans*, que són més estables.¹ Aquest procés de formació de les espècies alquiliques estarà afavorit per la reducció de densitat electrònica sobre el centre metàl·lic. En aquest sentit, la coordinació del SnCl₂ al grup amina o al grup tiolat del complex de partida disminuiria la capacitat σ-donora d'aquests lligands.

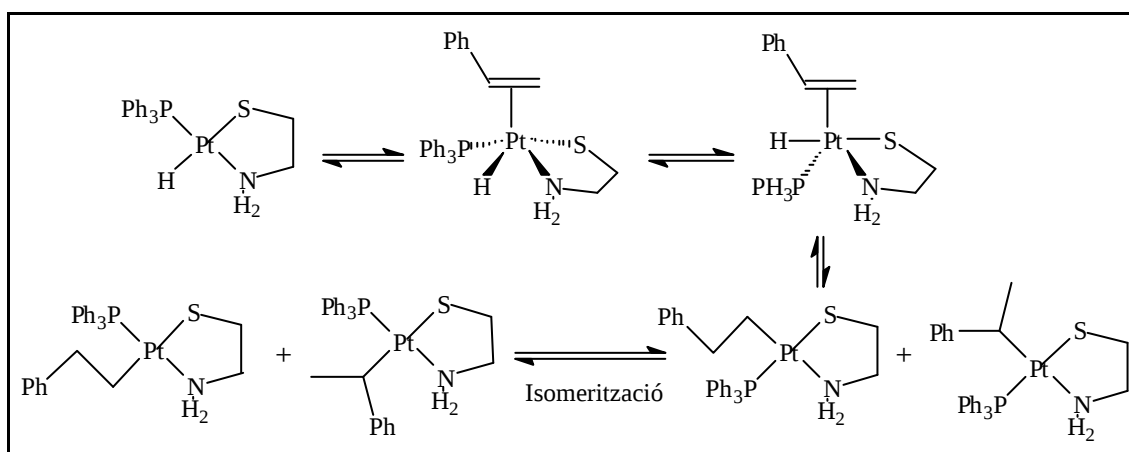


Figura 4.5: Mecanisme descrit per a la inserció de l'olefina coordinada en l'enllaç Pt-H

Per una altra part, per al procés d'inserció de CO en l'enllaç Pt-C de les espècies

alquil·liques, s'hi proposa un intermedi catiònic en el qual el SnCl_2 surt de l'esfera de coordinació del Pt(II) i és substituït per CO.⁵

En el nostre cas, sembla difícil que el grup tiolat cedeixi el seu lloc al CO. És més probable que el quelat s'obri per descoordinació del grup amina. D'altra banda, també s'han postulat intermedis pentacoordinats per al procés d'inserció de CO en l'enllaç Pt-C.¹ En qualsevol dels dos casos, la presència d'un àcid de Lewis com el SnCl_2 pot afavorir aquests processos.(Figura 4.6)

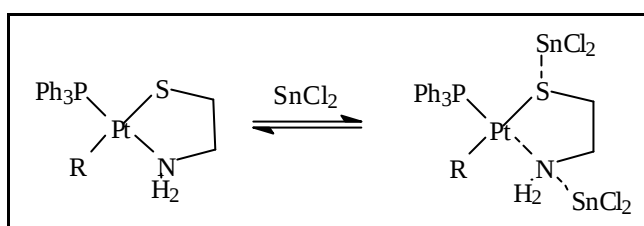


Figura 4.6: Possibles coordinacions del cocatalitzador en els complexos alquil·liques.

Finalment, l'actuació del SnCl_2 com a àcid de Lewis davant dels complexos intermedis acílics dóna lloc a complexos amb certa característica de carbens^{1,2,4 i 5} amb una disminució de densitat electrònica sobre el metall (Figura 4.7).

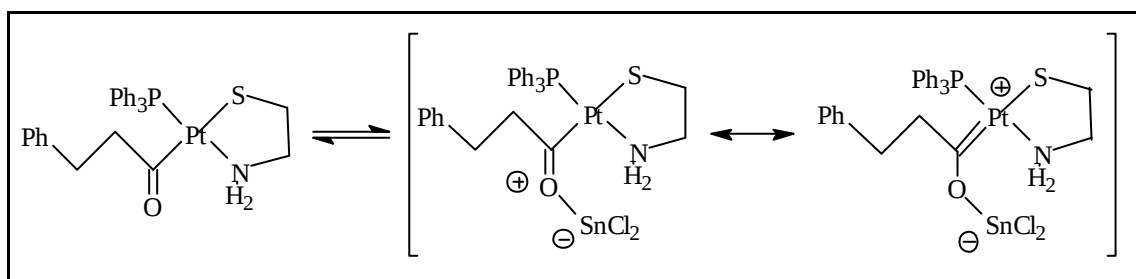


Figura 4.7: Efecte de la coordinació del SnCl_2 en els intermedis acílics.

L'efecte de la formació d'aquests adductes amb característiques carbenoides sobre el cicle catalític està relacionat amb el procés d'hidrogenòlisi de les espècies acíliques, pel que es postula una addició oxidativa d'hidrogen i una posterior eliminació reductiva de l'al·dehid final. En aquest sentit, es ben sabut^{2,7} que l'addició oxidativa d'hidrogen està afavorida per una alta densitat electrònica sobre el metall i, per tant, la formació d'aquests adductes hauria de

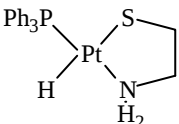
provocar una disminució de l'activitat del sistema.

Sembla doncs que l'augment de l'activitat del precursor catalític estudiat en aquest treball amb l'addició de SnCl_2 té a veure amb el procés d'inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H o de CO en l'enllaç Pt-C. Les dades obtingudes indiquen que l'addició de SnCl_2 al sistema catalític provoca l'aparició dels productes d'hidroformilació, sense causar una variació en la producció del compost d'hidrogenació. En aquest sentit, sembla raonable proposar que l'acció del SnCl_2 com a àcid de Lewis té més importància en el procés d'inserció del CO en l'enllaç Pt-C que en el procés d'inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H.

4.1.1.2 Efecte del temps de reacció

L'augment del temps de reacció (Taula 4.4) produeix un lleuger increment en la conversió produïda pel sistema catalític i no afecta apreciablement la regioselectivitat de la reacció (Taula 4.4). Aquestes dades estan d'acord en el manteniment d'un mateix sistema catalític al llarg del temps, si bé s'observa una desactivació progressiva.

Taula 4.4: Efecte del temps de reacció en la hidroformilació d'estirè catalitzada per **3**.

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl_2 (eq)	PPh_3 (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F37	5	-	80	70	8	5.84	23	2.9	5.29	54:46	
F38	5	-	80	70	16	6.68	27	1.7	6.23	56:44	
F39	5	-	80	70	24	7.43	30	1.2	6.40	56:44	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

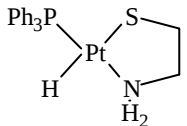
4.1.1.3 Efecte de la pressió

L'augment de la pressió total en la reacció d'hidroformilació, resulta en un increment de la conversió i en una accentuació de la regioselectivitat vers l'aldehid ramificat.

S'ha realitzat l'estudi de l'efecte de la pressió a dues temperatures diferents (80 i 100° C)

observant-se que la variació de la conversió en augmentar la pressió és més significativa, mentre que major sigui la temperatura de treball (Taula 4.5). Per contra, la variació de la regioselectivitat amb l'augment de la pressió és més apreciable mentre més baixa sigui la temperatura de treball.

Taula 4.5: Efecte de la variació de la pressió, a 80 i 100°C, en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **3**.

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F39	5	-	80	70	24	7.43	30	1.2	6.40	56:44	
F310	5	-	80	100	24	8.85	35	1.5	8.22	42:58	
F311	5	-	100	70	24	14.48	58	2.4	12.82	59:41	
F312	5	-	100	100	24	21.74	87	3.6	19.81	47:53	
F313	5	-	100	120	24	23.17	93	3.9	22.66	43:57	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Tot i que per aquest precursor no s'ha realitzat l'estudi de l'efecte de la variació de les pressions parcials de CO i H₂, és ben conegut que l'increment en la pressió parcial d'hidrogen produeix un augment significatiu en la producció d'aldehid, però també en el producte d'hidrogenació. Per contra, l'increment de la pressió parcial de CO fa disminuir lleugerament la conversió en l'aldehid i molt més apreciablement en el producte d'hidrogenació.^{8,9} La causa d'aquestes observacions es troba en el fet que l'etapa del cicle catalític que determina la velocitat és la hidrogenòlisi dels intermedis acílics (i alquílics). En aquesta etapa la pressió de H₂ és important però la de CO no afecta apreciablement.

Conseqüentment, el resultat de l'increment de la pressió total és l'augment de la conversió en aldehids. Pel que fa a l'efecte de la pressió total sobre la regioselectivitat de la reacció, normalment no s'observa cap dependència,⁹ o bé aquesta és limitada.⁸

En el cas estudiat en aquest treball, s'observa el creixement de la regioselectivitat en l'aldehid ramificat en augmentar la pressió. Per explicar aquest comportament, primer s'ha de tenir en compte que a l'hora de formar l'espècie alquílica per inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-

H, es forma preferentment l'espècie *iso* degut a que l'enllaç del metall amb el carboni en α el grup fenil és més fort que l'enllaç amb el carboni en β . Això és així perquè el carboni en α pot desviar densitat electrònica del metall cap a l'anell aromàtic.^{10,11} (Figura 4.8) Per aquest procés s'ha proposat la formació d'espècies π -benzílques.¹² (Figura 4.9)

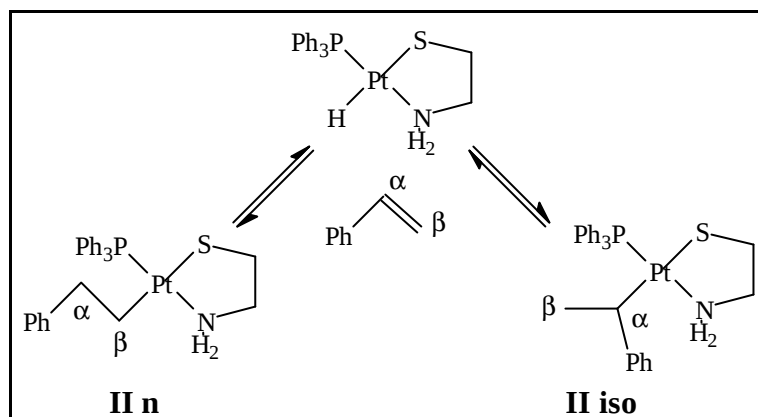


Figura 4.8: Formació de les espècies alquíliques *n* i *iso*.

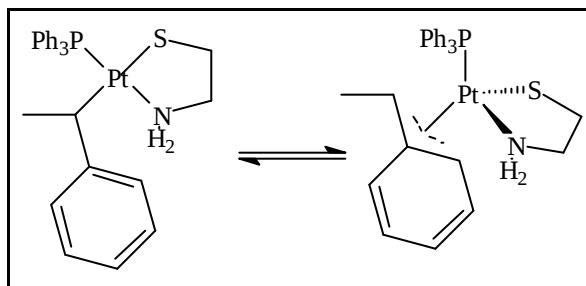


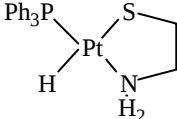
Figura 4.9: Formació d'espècies *p*-benzílques.

En el cas que el procés d'inserció de CO en els complexos alquílics **II** sigui més lent que el procés de β eliminació dels mateixos per regenerar l'olefina lliure, els intermedis alquílics **II** arribaran a una situació d'equilibri. El fet d'augmentar la pressió produeix un augment en la velocitat d'inserció de CO en els complexos alquílics i per tant, no es permet arribar a l'equilibri d'aquests intermedis. Això comporta que s'obtingui preferentment l'aldehid derivat de l'intermedi que es forma més fàcilment, el **II iso**.

4.1.1.4 Efecte de la temperatura

L'increment de la temperatura de la reacció produeix un augment en la conversió en aldehids i una disminució en la regioselectivitat respecte a l'aldehid ramificat. S'ha estudiat l'efecte de la temperatura a dues pressions diferents (70 i 100 bars) (Taula 4.6), observant-se que l'augment de la conversió amb la temperatura és més apreciable a alta pressió, mentre que la pèrdua de selectivitat en l'aldehid ramificat també sembla ser més apreciable a alta pressió.

Taula 4.6: Efecte de la variació de la temperatura a 70 i 100 bars en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **3**.

Catalitzador: 3											
 Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F39	5	-	80	70	24	7.43	30	1.2	6.40	56:44	
F311	5	-	100	70	24	14.48	58	2.4	12.82	59:41	
F310	5	-	80	100	24	8.85	35	1.5	8.22	42:58	
F312	5	-	100	100	24	21.74	87	3.6	19.81	47:53	
F314	5	-	120	100	24	29.40	118	4.9	26.45	55:45	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

L'augment de la velocitat de la reacció amb la temperatura té relació amb l'increment de la velocitat d'hidrogenòlisi de les espècies acíliques **III** per generar l'aldehid final.^{9, 13, 14} L'augment de la velocitat d'hidrogenòlisi també es produeix per les espècies alquíliques **II** observant-se, com en el nostre cas, també un augment del producte d'hidrogenació.^{8, 9, 14, 15} Pel que respecte a la variació de la regioselectivitat, excepte en casos particulars,¹⁶ la selectivitat en l'aldehid ramificat disminueix amb la temperatura.^{13,14,15,17} L'explicació a aquest efecte es troba amb l'augment de la velocitat de β eliminació de les espècies alquíliques **II**, el que afavoreix la seva equilibració abans de rebre la inserció de CO.

4.1.1.5 Efecte de l'addició de PPh₃

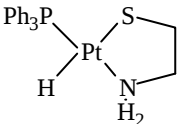
L'addició d'un excés de lligand auxiliar PPh₃ provoca una reducció de la conversió de la reacció i una dràstica caiguda en la regioselectivitat en l'aldehid ramificat des d'aproximadament

el 50% fins el 20% (Taula 4.7).

La disminució de la conversió amb l'augment de l'excés de PPh_3 és un efecte comú en catalitzadors basats en platí i fosfines monodentades^{8,17,18} i s'acostuma a relacionar amb la competència en la coordinació al metall entre la fosfina en excés i l'olefina i/o el CO. La disminució de la selectivitat en l'aldehid ramificat amb la presència d'un excés de lligand auxiliar ja ha estat observada per a altres catalitzadors basats en Pt(II) .¹⁷

L'explicació a aquest comportament es pot trobar en l'efecte que la presència de lligand auxiliar en excés té sobre el procés de β -eliminació de les espècies alquíliques.

Taula 4.7: Efecte de l'addició de PPh_3 en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **3**.

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl_2 (eq)	PPh_3 (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F315	2	2	80	70	8	5.03	20	2.5	4.55	79:21	
F316	5	5	80	70	8	5.90	24	2.9	5.35	79:21	
F317	5	5	80	70	24	6.71	27	1.1	6.14	80:20	
F318	5	5	80	100	24	5.79	23	0.9	4.94	80:20	
F319	5	5	100	100	24	13.93	56	2.3	12.49	78:22	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

Així, la presència de trifenilfosfina en excés, en el medi de reacció, bloqueja les posicions de coordinació lliures en les espècies insaturades coordinativament i que són necessàries pel procés de β -eliminació.(Figura 4.10)

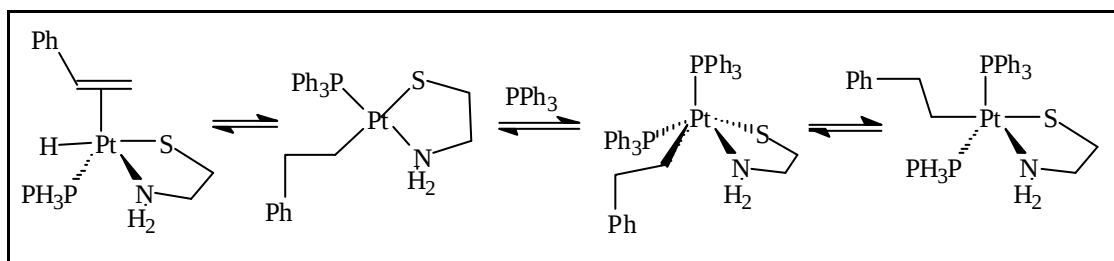


Figura 4.10: Efecte de l'excés de trifenilfosfina en el procés de β -eliminació de les espècies alquíliques.

Donades les característiques electròniques dels alquils que donen lloc als aldehids isòmers, es pot observar que en l'alquil **II n** (Figura 4.11) la densitat electrònica π del cicle aromàtic pot participar activament en el procés de β -eliminació.

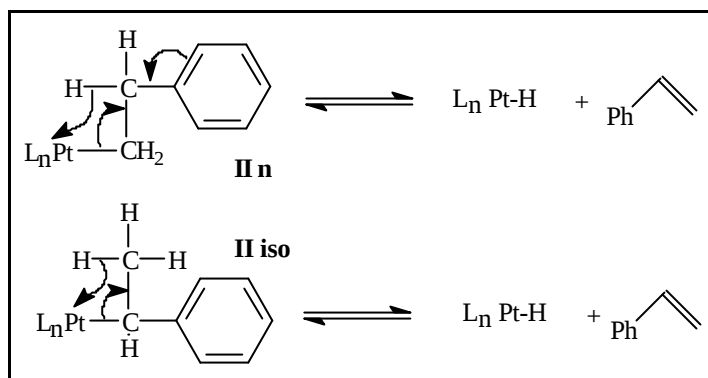


Figura 4.11: Participació dels electrons p del cicle aromàtic en la β -eliminació de les espècies alquíliques.

En aquest sentit, és raonable pensar que el procés de β -eliminació és més ràpid per a l'alquil **II n** que per l'isòmer **II iso**. El bloqueig de la β -eliminació, per tant, establitzarà l'alquil **II n** front al **II iso**, provocant un augment en la producció d'aldehid lineal.

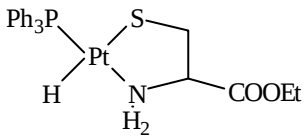
4.1.2 [Pt(H)(SCH₂CH(COOEt)NH₂)(PPH₃)] (5)

Els resultats obtinguts en l'estudi del complex **5** en la reacció d'hidroformilació de l'estirè (Taula 4.8) són en general, similars als obtinguts pel complex anterior (**3**). Així, el sistema no és actiu en la producció d'aldehids, si no és en presència de $SnCl_2$ (entrades F51, F53, F54). Per aquest sistema, a l'igual que per l'anterior, l'espècie activa es manté durant tot el temps de reacció, encara que també s'observa un deteriorament progressiu (entrades F54, F55).

Com en el cas anterior, l'increment de la pressió total comporta un augment de la conversió i un creixement de la regioselectivitat de la reacció vers l'isòmer ramificat (entrades F55 i F56, a 80°C i entrades F57, F58 i F59 a 100°C). Cal destacar que l'augment de la conversió amb la pressió total és major per aquest complex (**5**) que per l'anterior (**3**).

En quant a la temperatura, també s'observa un augment de la conversió del sistema amb la temperatura i una disminució de la selectivitat en el producte *iso* (entrades F55 i F 57 a 80 bars i entrades F56 i F58 a 100 bars). També en aquest cas, com en el cas de la pressió total, l'augment de la conversió amb la temperatura és més apreciable per aquest compost que per l'estudiat anteriorment.

Taula 4.8: Resultats d'hidroformilació de l'estirè amb 5.

Catalitzador: 5  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F51	-	-	80	70	8	0.11	0.4	0.1	-	-	
F52	-	-	100	70	8	0.18	0.7	0.1	-	-	
F53	2	-	80	70	8	5.33	21	2.7	4.83	50:50	
F54	5	-	80	70	8	5.50	22	2.7	5.00	45:55	
F55	5	-	80	70	24	8.20	33	1.4	7.51	46:54	
F56	5	-	80	100	24	7.02	28	1.2	6.37	42:58	
F57	5	-	100	70	24	27.73	111	4.7	24.88	52:48	
F58	5	-	100	100	24	30.65	123	5.1	28.07	44:56	
F59	5	-	100	120	24	24.83	99	4.1	24.75	42:58	
F514	5	5	80	70	24	3.94	16	0.7	3.46	80:20	
F518	5	5	80	100	24	2.86	11	0.5	2.36	75:25	
F519	5	5	100	70	24	17.70	71	2.9	16.26	82:18	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Finalment l'addició d'un excés de PPh₃ provoca la caiguda tant de la conversió en aldehids com de la selectivitat en l'isòmer ramificat (entrades F55 i F514 a 70 bars i 80°C, entrades F56 i F518 a 100 bars i 80°C, entrades F57, F519 a 70 bars i 100°C).

En resum, el comportament d'aquest complex és similar a l'anterior, tot i que és un xic més actiu i una mica més selectiu en l'aldehid ramificat.

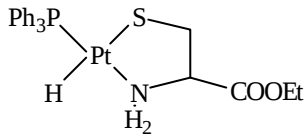
La major activitat d'aquest complex pot ser deguda principalment a dos factors:

- i) El complex 5 és apreciablement més soluble en dissolvents orgànics que en el complex 3.
- ii) La presència del grup ester en el carboni veí al grup amina pot disminuir la capacitat coordinant de l'àtom de nitrogen, i per tant, afavorir la formació dels intermedis necessaris en el procés d'inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H i del CO en l'enllaç Pt-C.

En quant a la regioselectivitat de la reacció, l'afavoriment de la inserció de CO en l'enllaç Pt-C respecte al complex anterior resultaria en un augment en l'isòmer ramificat ja que l'efecte seria paral·lel a un augment de la pressió total.

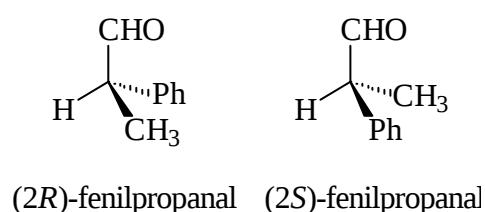
Per aquest complex, també s'ha realitzat un estudi de l'efecte de la variació de pressions parcials de CO i H₂ (Taula 4.9) observant-se, com era d'esperar, un lleuger augment de la conversió a l'augmentar la pressió parcial de H₂ davant de CO, sí bé les variacions en la regioselectivitat de la reacció no són gaire apreciables.

Taula 4.9: Efecte de la variació de les pressions parcials de CO i H₂ en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per 5.

Catalitzador: 5  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400.											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	Ptot (bar)	Relació CO:H ₂	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)
F58	5	-	100	100	1:1	24	30.65	123	5.1	28.07	44:56
F510	5	-	100	100	2:1	24	31.53	126	5.3	30.51	45:55
F511	5	-	100	100	1:2	24	35.09	140	5.9	34.80	47:53

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

Finalment, donada la característica homoquiral d'aquest complex, s'ha estudiat l'enantioselectivitat obtinguda en l'aldehid ramificat que existeix en forma de dos enantiòmers: l'S i l'R.



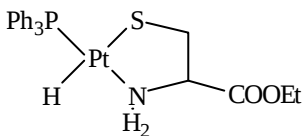
Els resultats obtinguts (Taula 4.10) mostren una baixa enantioselectivitat vers l'enantiòmer R (entre 14 i 20% ee).

En quant a l'efecte de les condicions de reacció en l'enantioselectivitat del procés, s'observa que l'increment de la temperatura (entrades F56 i F58) no produeix un canvi

apreciable en l'enantioselectivitat del procés. Habitualment es considera que un augment de la temperatura ha de significar una disminució en l'enantioselectivitat degut a l'augment en la velocitat de racemització *in situ* de l'aldehid òpticament actiu.^{9,19}

Estudis més exhaustius sobre l'efecte de la temperatura en l'enantioselectivitat de la hidroformilació de l'estirè amb catalitzadors de Pt indiquen, però, que la dependència de l'enantioselectivitat amb la temperatura no és lineal,^{14,15} observant-se una disminució de l'enantioselectivitat del procés amb la temperatura, per un rang entre 40° i 100° C, però un augment de l'enantioselectivitat a temperatures superiors, existint sempre un rang de temperatures intermig on l'enantioselectivitat no varia apreciablement.

Taula 4.10: Excessos enantiomèrics obtinguts en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per 5.

Catalitzador: 5  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H₂ = 1/1										
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	Aldehids ^b (%)	Regio (n:iso)	ee ^c	Observacions
F56	5	-	80	100	24	7.02	6.37	42:58	14.51	
F57	5	-	100	70	24	27.73	24.88	52:48	17.52	
F58	5	-	100	100	24	30.65	28.07	44:56	14.74	
F510	5	-	100	100	24	31.53	30.51	45:55	12.83	CO:H ₂ =2:1
F511	5	-	100	100	24	35.09	34.80	47:53	16.56	CO:H ₂ =1:2
F514	5	5	80	70	24	3.94	3.46	80:20	17.66	
F518	5	5	80	100	24	2.86	2.36	75:25	19.87	
F519	5	5	100	70	24	17.70	16.26	82:18	15.83	
(a): temps de reacció en hores; (b): Conversió en aldehids; (c) excés enantiomèric (R)										

En el nostre cas, la baixa activitat mostrada per aquests sistemes no ens ha permès estudiar el comportament a més baixes temperatures.

L'augment en la pressió parcial de CO comporta una lleugera disminució de l'enantioselectivitat. Per contra, l'augment en la pressió parcial de H₂ produeix un petit increment en l'enantioselectivitat del procés (entrades F58, F510 i F511). Aquest comportament ja ha estat descrit per a altres catalitzadors de Pt, si bé l'efecte de les pressions parcials en l'enantioselectivitat queda minvat en presència de SnCl₂.^{14,19} L'augment en la pressió

total comporta una disminució de la selectivitat en l'enantiòmer majoritari (entrades F57, F58).

En quant a l'efecte de l'addició de lligand auxiliar PPh_3 , s'observa que en presència d'un excés de trifenilfosfina es produeix una lleugera disminució en l'enantiòmer majoritari (entrades F57, F519).

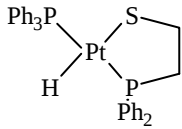
4.2 COMPLEXOS FOSFINOTIOLAT

4.2.1 $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (1)

Els resultats obtinguts de l'estudi del complex **1** com a precursor de catalitzador en la reacció d'hidroformilació de l'estirè mostren certes diferències amb els obtinguts pels complexos aminotiolat (**3**, **5**).

En primer lloc, el sistema, en absència de SnCl_2 com a cocatalitzador, no només es mostra inactiu en la producció d'aldehids, si no també en la del producte d'hidrogenació. (Taula 4.11)

Taula 4.11. Resultats obtinguts per al complex **1** en absència de SnCl_2 .

Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl_2 (eq)	PPh_3 (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F11	-	-	80	70	8	-	-	-	-	-	Inactiu
F12	-	-	80	70	24	-	-	-	-	-	Inactiu
F13	-	-	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu
F14	-	4	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

En aquest sentit, la variació de la relació Pt/SnCl_2 produeix variacions relatives més significatives en les conversions que amb els sistemes basats en compostos aminotiolats (Taula 4.12), si bé aquest sistema és menys actiu que els anteriorment estudiats.

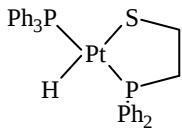
La menor activitat d'aquests sistemes, en relació amb els aminotiolats, pot ser atribuïble

La major tendència que presenta aquest sistema cap a la producció de l'isòmer lineal, es pot explicar per la major dificultat existent en la inserció de CO en l'enllaç Pt-C. Aquest fet, permet que s'arribi a un equilibri en les espècies alquíliques **II_n/II_{iso}**, el que significa una disminució de les espècies **II_{iso}** que és la que inicialment es forma majoritàriament, respecte l'espècie **II_n**. Aquest efecte és més notable respecte els complexos aminotiolats anteriorment estudiats.

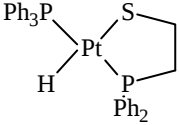
Per una altra part, també s'observen certes similituds amb els sistemes catalítics anteriors. L'increment de la pressió total comporta un augment de la conversió i també un augment de la regioselectivitat de la reacció vers l'isòmer ramificat (Taula 4.14). L'efecte de la pressió sobre l'activitat i selectivitat dels sistemes és bastant més apreciable a 80°C que a 100°C.

L'increment de la temperatura provoca un augment de la conversió del sistema. La regioselectivitat, però, quasi no queda afectada i mostra un comportament variable depenent de la pressió de treball. Així a baixa pressió (70 at) l'increment de temperatura provoca un creixement en la regioselectivitat vers l'isòmer ramificat, mentre que a 100 at. l'augment de temperatura incrementa la selectivitat en l'isòmer lineal (Taula 4.15).

Taula 4.14: Efecte de la variació de la pressió, a 80 i a 100°C, en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **1**.

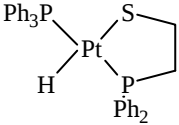
Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F18	5	-	80	70	24	2.05	8	0.3	1.64	61:39	
F19	5	-	80	100	24	4.04	16	0.7	3.51	55:45	
F110	5	-	100	70	24	10.60	42	1.8	9.55	59:41	
F111	5	-	100	100	24	10.73	43	1.8	9.61	58:42	
F112	5	-	100	120	24	10.94	44	1.8	9.62	47:53	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Taula 4.15: Efecte de la variació de la temperatura a 70 bars i a 100 bars en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **1**.

Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F18	5	-	80	70	24	2.05	8	0.3	1.64	61:39	
F110	5	-	100	70	24	10.60	42	1.8	9.55	59:41	
F19	5	-	80	100	24	4.04	16	0.7	3.51	55:45	
F111	5	-	100	100	24	10.73	43	1.8	9.61	58:42	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Finalment, l'addició d'un excés de PPh₃ provoca en general una disminució de la conversió en aldehids, així com de la selectivitat en l'isòmer ramificat. Les activitats obtingudes en aquestes condicions són menors que pels sistemes catalítics abans comentats. Val a dir, però, que les regioselectivitats obtingudes són molt similars. (Taula 4.16)

Taula 4.16: Efecte d'addicionar PPh₃ en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per **1**.

Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F18	5	-	80	70	24	2.05	8	0.3	1.64	61:39	
F19	5	-	80	100	24	4.04	16	0.7	3.51	55:45	
F110	5	-	100	70	24	10.60	42	1.8	9.55	59:41	
F113	2	2	80	70	8	1.43	6	0.7	1.19	78:22	
F114	5	5	80	70	8	1.73	7	0.9	1.36	77:23	
F115	10	10	80	70	8	2.02	8	1.0	1.72	79:21	
F116	5	5	80	70	24	2.21	9	0.4	1.79	82:18	
F117	5	5	80	100	24	1.85	7	0.3	1.42	80:20	
F118	5	5	100	70	24	6.50	26	1.1	5.38	80:20	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

4.2.2 [PtH(SCH₂CH₂CH₂PPh₂) (PPh₃)] (2)

Els resultats que s'han obtingut de l'estudi del complex fosfinotiolat **2** en la reacció d'hidroformilació de l'estirè mostren més similituds amb els complexos aminotiolat **3** i **5** que no

amb el complex fosfinotiolat **1**.

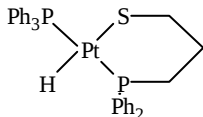
La primera de les similituds amb els complexos aminotiolat es troba en la seva activitat en absència de SnCl_2 ja que, a diferència del que s'observava pel complex **1**, produeix hidrogenació de l'estirè, per bé que no s'observa hidroformilació (entrades F21 i F22) (Taula 4.17).

Una segona similitud és que, en general, l'activitat del sistema catalític amb SnCl_2 és semblant a la dels complexos aminotiolat. Això significa, per tant, que és superior a la del complex fosfinotiolat abans esmentat **1**, si bé la regioselectivitat obtinguda s'assembla més a l'obtinguda pel complex **1** que no a les obtingudes pels complexos aminotiolat.

El sistema no presenta una notable variació amb un excés de SnCl_2 (entrades F23 i F24) ni tampoc amb el temps de reacció (entrades F24, F25).

L'increment de pressió comporta un augment en la conversió i també de la selectivitat vers l'isòmer ramificat, tal com succeïa amb els sistemes abans estudiats. L'efecte s'observa tant a 80°C (entrades F25 i F26) com a 100°C (entrades F27, F28 i F29). Pel que fa a la temperatura, s'observa un augment força significatiu de la conversió, tal com ja s'havia observat amb els complexos aminotiolat **3** i **5**, a diferència del menor increment de la conversió que s'observava quan es tractava del complex fosfinotiolat **1**. Com els altres sistemes, s'observa una disminució de la selectivitat vers l'isòmer *iso* quan s'augmenta la temperatura (entrades F25 i F27 a 70 bars i F26 i F28 a 100 bars).

Taula 4.17: Resultats obtinguts en la hidroformilació de l'estirè catalitzador per **2**.

Catalitzador: 2  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F21	-	-	80	70	8	0.61	2	0.3	-	-	
F22	-	-	100	120	24	0.82	3	0.1	-	-	
F23	2	-	80	70	8	2.98	12	1.5	2.13	60:40	
F24	5	-	80	70	8	3.52	14	1.8	2.76	55:45	
F25	5	-	80	70	24	4.74	19	0.8	4.55	59:41	
F26	5	-	80	100	24	5.36	21	0.9	4.55	57:43	
F27	5	-	100	70	24	24.35	97	4.1	23.40	65:35	
F28	5	-	100	100	24	26.86	107	4.5	25.85	61:39	

F29	5	-	100	120	24	31.44	126	5.2	30.24	60:40	
F210	2	2	80	70	8	2.37	9	1.2	2.04	80:20	
F211	5	5	80	70	8	3.01	12	1.5	2.71	77:23	
F212	5	5	80	70	24	5.19	21	0.9	4.39	80:20	
F213	5	5	80	100	24	4.66	19	0.8	4.17	81:19	
F214	5	5	100	70	24	16.11	64	2.7	15.15	80:20	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Finalment, l'addició d'un excés de PPh_3 provoca una disminució de la conversió en aldehids, encara que no és tan acusada com pels sistemes estudiats anteriorment. Com en els casos anteriors, l'addició de PPh_3 provoca també una caiguda de la regioselectivitat en l'isòmer ramificat (entrades F210, F211 i F212)

Totes aquestes dades indiquen que hi ha més similituds entre aquest sistema i els sistemes amb lligands aminotiolat que no amb el sistema amb el lligand fosfinotiolat estudiat anteriorment.

L'explicació per aquest fet es pot trobar en la longitud de la cadena quelatant, que és de 2 carbonis per al complex **1** i de tres carbonis per al complex **2**. S'ha observat que per a difosfines del tipus $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ hi ha un creixement en l'activitat dels sistemes catalítics des de $n = 1$ fins a $n = 4$. Per valors de $n \geq 5$ l'activitat és menor i segueix decreixent a mida que s'augmenta n .²⁰ També s'ha observat per aquests sistemes catalítics que la regioselectivitat és molt semblant per a tots els valors de n , amb alguna excepció, per la que s'observa una davallada en la regioselectivitat cap a l'aldehid lineal.²⁰

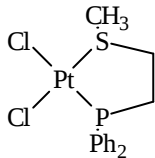
En el nostre cas, si bé sí que s'observa un increment de l'activitat respecte el complex fosfinotiolat que té un anell de cinc membres, no s'observen grans diferències respecte la regioselectivitat de la reacció. (entrades F10 a F14)

4.2.3 [PtCl₂(MeSCH₂CH₂PPh₂)] (7)

Els assaigs corresponents a aquest compost s'han realitzat preparant el complex *in situ* per addició d'un equivalent del lligand fosfinotiolat sobre el precursor [PtCl₂(cod)]. Aquest lligand és bidentat neutre i en principi caldria esperar resultats similars als sistemes formats amb difosfines.

El sistema catalític no és actiu en la producció d'aldehids en absència de SnCl₂ (entrada F71, Taula 4.18). L'addició d'aquest cocatalitzador dóna lloc a un sistema catalític poc actiu en la hidroformilació de l'estirè, però molt selectiu en la producció de l'isòmer ramificat (Entrades F72 a F74, Taula 4.18).

Taula 4.18: Activitat del sistema catalític basat en 7 en absència de PPh₃.

Catalitzador: 7											
 Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F71	-	-	100	100	24	0.31	1.2	0.1	-	-	
F72	5	-	80	70	8	0.18	0.7	0.1	-	-	
F73	2	-	100	100	24	5.86	23	1.0	4.93	29:71	
F74	5	-	100	100	24	3.61	14	0.6	2.69	29:71	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

Aquesta regioselectivitat resulta sorprenent pel fet que la utilització de difosfines amb sistemes basats en Pt acostumen a produir de forma majoritaria l'aldehid lineal.^{9,15} També és veritat que altres lligands bidentats com la DBP-DIOP (DBP: dibenzofosfol) (Figura 4.12) produeixen regioselectivament l'isòmer ramificat.⁹

Amb la intenció de millorar els resultats d'activitat d'aquest sistema es va fer un estudi de l'efecte de l'addició de PPh₃. Els resultats obtinguts (Taula 4.19) mostren que l'addició de PPh₃ comporta un augment de l'activitat del sistema quan la relació PPh₃/SnCl₂ ≤ 1. Quan aquesta relació és superior a 1, es produeix una davallada de l'activitat del sistema. L'addició

de PPh_3 al sistema comporta a més una dràstica inversió de la regioselectivitat de la reacció, obtenint-se majoritàriament l'aldehid lineal.

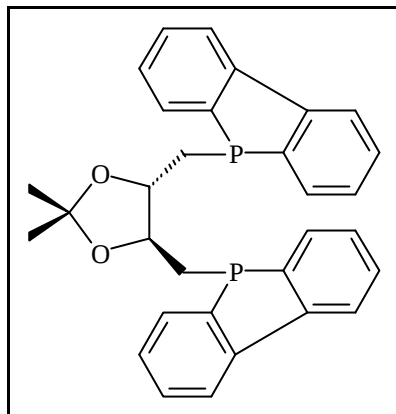
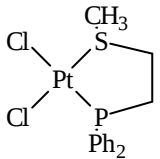


Figura 4.12: (S,S)-DBP-DIOP

Taula 4.19: Efecte de l'addició de PPh_3 en la hidroformilació de l'estirè catalitzada per 7.

Catalitzador: 7  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F73	2	-	100	100	24	5.86	23	1.0	4.93	29:71	
F75	2	1	100	100	24	57.68	231	9.6	54.34	43:57	
F76	2	2	100	100	24	18.18	73	3.0	17.87	60:40	
F77	2	20	100	100	24	7.84	31	1.3	6.54	81:19	
F74	5	-	100	100	24	3.61	14	0.6	2.69	29:71	
F78	5	2	100	100	24	12.18	49	2.0	10.86	60:40	
F79	5	5	100	100	24	8.70	35	1.5	7.96	74:26	
(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador; (c): Nombre de cicles realitzats pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.											

¹: M. Gómez, G. Muller, D. Sainz, J. Sales. *Organometallics*, **1991**, 10, 4036.

²: A. Scrivanti, S. Paganelli, U. Metteoli, C. Botteghi. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 439.

³: A. Scrivanti, C. Botteghi, L. Toniolo, A. Berton. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 261.

⁴: H.G. Ruegg, P.S. Pregosin, A. Scrivanti, L. Toniolo, C. Botteghi. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 233.

⁵: A. Scrivanti, A. Berton, L. Toniolo, C. Botteghi. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 369.

⁶: G.K. Anderson, H.C. Clark, J. Davies. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 427.

⁷: J.P. Collman, W.R. Roper. *Adv. Organomet. Chem.* **1969**, 7, 53.

⁸: T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Itoyama, I. Ovata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 54, 3438.

⁹: F. Agbossou, J.F. Carpenter, A. Mortreux. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2485.

-
- ¹⁰ : I.Ojima. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1011
- ¹¹ : T.J. Kwok, D.J. Wink. *Organometallics*, **1993**, 12, 1954
- ¹² : L.E. Crascall, S.A. Litster, A.D. Redhouse, J.L. Speacer. *J. Organomet.Chem.*, **1990**, 394, C35.
- ¹³ : G. Muller, D. Sainz, J. Sales. *J. Mol. Catal.*, **1993**, 12, 848.
- ¹⁴ : L. Kollár, J. Bakos, I. Tóth, B. Heil. *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 350, 277.
- ¹⁵ : I. Tóth, I. Guo, B.E. Hanson. *Organometallics*, **1993**, 12, 848.
- ¹⁶ : L. Kollár, P. Sándor, G. Szalontai. *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 191.
- ¹⁷ : L. Kollár, T. Kégl, J. Bakos. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453, 155.
- ¹⁸ : I. Shwager, J.K. Knifton, *J. Catal*, **1976**, 45, 256.
- ¹⁹ : G. Consiglio, S.C.A. Nefkens. *Tetrahedron Assym.*, **1990**, 1, 417
- ²⁰ : T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 3438.

5. Hidrosililació de l'estirè

Taula 5.1: Dades d'hidrosililació de l'estirè amb trietilsilà.

Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400.									
Silà: Et ₃ SiH.Relació silà/estirè: 2/1									
Complex	Rx ^a	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	TR ^b	Conv. (%)	Hid ^c (%) ^d	Dehi ^e (%) ^d	HidrSi ^f (%) ^d	n:iso ^g
[PtH(SCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(PPh ₃)]	H12	-	70	7	<1	-	-	-	-
1	H13	2	70	7	<2	-	-	-	-
[PtH(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂)(PPh ₃)]	H21	-	70	6	88.73	38.62	5.32	56.06	89:11
2	H22	2	70	7	87.45	40.73	5.44	53.83	90:10
[PtH(SCH ₂ CH ₂ NH ₂)(PPh ₃)]	H32	-	70	6	83.41	16.07	8.51	75.41	92:8
3	H33	2	70	7	81.50	24.70	6.25	69.05	91:9
[PtH(SCH ₂ CH(COOEt)NH ₂)(PPh ₃)]	H52	-	70	6	95.95	28.98	5.10	65.92	90:10
5	H53	2	70	7	86.34	28.26	5.46	66.28	90:10
[PtCl ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ PPh ₂)]	H71	-	70	5	96.84	14.66	8.67	76.67	91:9
7	H72	2	70	5	92.79	22.16	7.92	69.92	91:9
[Pt(PPh ₃) ₄]	H101	-	70	5	88.12	33.80	5.22	60.98	92:8
10	H102	2	70	4	95.11	29.85	5.38	64.77	92:8
[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	H111	-	70	5	91.87	29.95	4.86	65.19	92:8
11	H112	2	70	7	85.40	26.07	5.13	68.80	93:7
[PtCl ₂ (cod)]	H121	-	70	4	99.46	28.03	7.35	64.62	93:7
12	H122	2	70	5	94.95	25.23	4.95	69.82	92:8
[Pt(dba) ₂]	H131	-	70	5	94.03	20.35	8.84	70.81	93:7
13	H132	2	70	6	70.73	31.07	9.13	59.80	88:12

(a): Reacció; (b): temps de reacció en dies; (c): Hidrogenació, etilbenzè; (d): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (e): Producte de sililació deshidrogenativa, (E)-1-(triètilsilil)-2-feniletè. (f) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(triètilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(triètilsilil)-1-feniletà; (g): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

La reacció produeix a més dels productes d'hidrosililació lineal i ramificat, una quantitat significativa del producte d'hidrogenació (etilbenzè) i del producte de sililació deshidrogenativa ((E)-1-(trietilsilil)-2-feniletè).

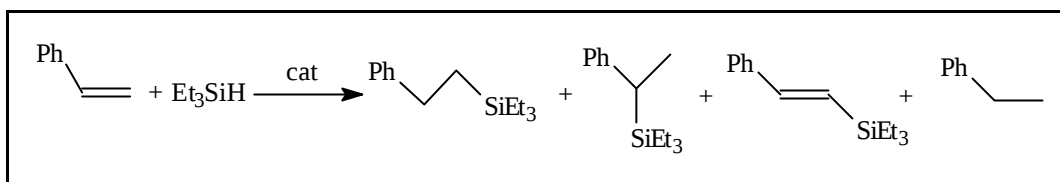


Figura 5.1: Productes obtinguts en la reacció d'hidrosililació de l'estirè amb trietilsilà.

Les dades de conversió presentades en aquest treball són referides a la conversió de l'olefina. Habitualment, es refereixen a la conversió del silà. En el nostre cas, l'aparició en el medi de reacció de productes de descomposició del silà (per exemple, hexaetildisiloxà, benziltriethylsililèter) ha recomanat presentar les dades en funció de la conversió de l'olefina.

La reacció d'hidrosililació amb sistemes basats en platí ha estat àmpliament estudiada.^{1,2,3,4,5} La major part de les reaccions d'hidrosililació catalitzades per metalls de transició es poden explicar mitjançant el mecanisme de Chalk i Harrod. (Figura 5.2)

Segons aquest mecanisme el complex amb l'olefina coordinada (**A**) pateix l'addició oxidativa de l'enllaç Si-H del silà produint l'hidrur complex (**B**).

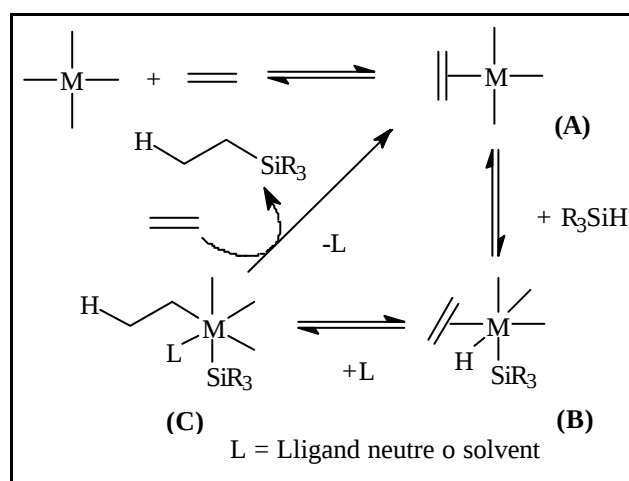


Figura 5.2: Mecanisme proposat per Chalk i Harrod.

En aquest punt, l'olefina coordinada s'inserta en l'enllaç M-H produint el corresponent

complex alquílic **(C)**. La coordinació d'una nova molècula de l'alquè provoca l'acoblament entre el grup alquil i el grup trialquilsilil, regenerant l'espècie **(A)**. Aquesta darrera reacció es considera com el pas determinant de la velocitat del procés global.

En quant a la selectivitat de la reacció s'observa que el producte majoritari en la hidrosililació d'olefines utilitzant catalitzadors basats en Pt, és l'isòmer lineal.^{1,6,7,8} El pas del cicle catalític que determina la regioselectivitat del procés és la inserció de l'olefina coordinada en l'enllaç M-H. La formació de l'alquil lineal està afavorida degut a que en l'estat de transició d'aquella etapa, situa el substituent de l'olefina lluny del voluminós grup trialquilsilil.^{9,10}

Aquest mecanisme, però, no acaba d'explicar l'obtenció del producte d'addició deshidrogenativa. S'ha de tenir present que aquest producte s'obté preferiblement quan s'utilitzen sistemes basats en rodi^{9,10} o ruteni¹¹ i que es coneixen pocs casos en els que catalitzadors de Pt produeixin addició deshidrogenativa.¹²

Recentment s'ha publicat una revisió de mecanismes de l'acoblament deshidrogenatiu d'olefines amb silans catalitzada per complexos de metalls de transició.¹³

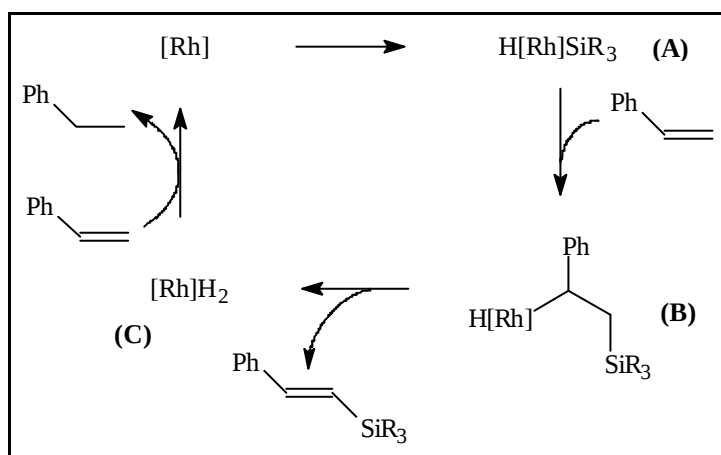


Figura 5.3: Mecanisme de sililació deshidrogenativa proposada per a complexos de rodi.

En el cas concret de la utilització de catalitzadors de rodi,¹⁰ es proposa una addició oxidativa de l'enllaç Si-H sobre el precursor metàl·lic, (Figura 5.3) seguida de la inserció de l'olefina en l'enllaç metall-Si (o la migració d'un grup silil sobre una molècula d'alquè coordinada). A continuació l'intermedi alquílic **(B)** pateix una β -eliminació produint el producte d'addició deshidrogenativa i un dihidruro metàl·lic **(C)**. Aquest dihidruro, pot hidrogenar una segona

molècula d'estirè produint l'etilbenzè i regenerant l'espècie metàl·lica de partida.

Existeix una variant a aquest mecanisme que postula la inserció d'una segona molècula d'olefina en l'enllaç M-H de l'espècie **(B)**. (Figura 5.4) El complex dialquílic, així format, produiria per β -eliminació el producte d'addició deshidrogenativa i una espècie hidrur alquil que allibera el producte d'hidrogenació regenerant l'espècie metàl·lica de partida.

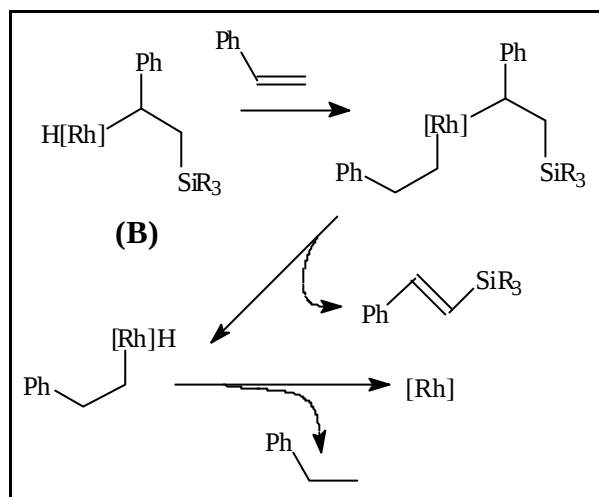


Figura 5.4: Mecanisme alternatiu proposat per a complexos de rodi.

Ambdues variants mecanístiques permeten explicar l'aparició conjunta d'hidrogenació i d'addició deshidrogenativa.

L'extrapolació dels mecanismes descrits a la bibliografia^{2, 10} als complexos aminotiolats i fosfinotiolats, objecte d'estudi en aquest treball, ens porta a proposar un mecanisme com el de la Figura 5.5.

Aquest mecanisme es pot considerar com una variant del mecanisme de Chalk i Harrod² i comportaria la formació d'intermedis octaèdrics de platí (IV).

La formació de l'intermedi **II** es pot realitzar per l'addició oxidativa del silà sobre el complex de Pt(II) inicial (**I**) seguida de la coordinació de l'olefina promoguda per la descoordinació de l'àtom donador neutre del cicle quelat (o d'un grup trifenilfosfina). (Via **A**, Figura 5.6) Complementàriament, aquest intermedi (**II**) pot ser generat per coordinació de l'olefina i posterior addició oxidativa del silà. En aquest cas també és necessària la creació d'un forat de coordinació al voltant del metall. (Via **B**, Figura 5.6)

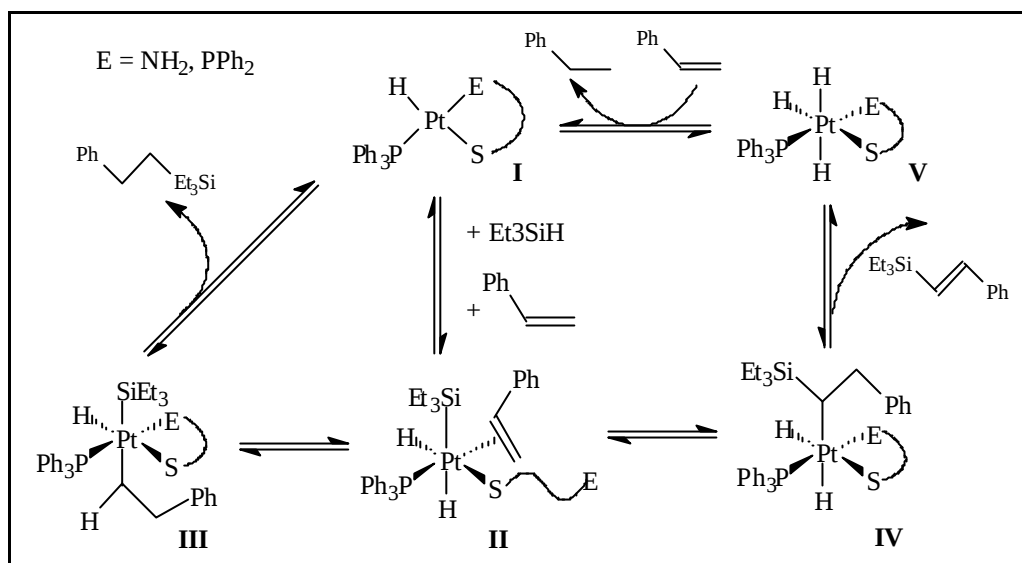


Figura 5.5: Mecanisme proposat per als complexos estudiats.

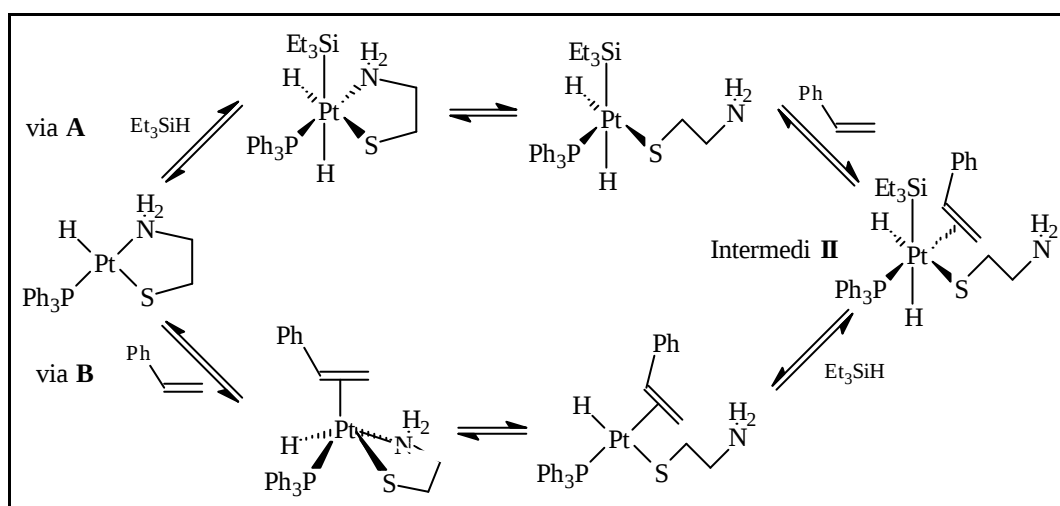


Figura 5.6: Vies alternatives per a la formació de l'intermedi II. Exemple concret pel lligand cisteamina.

L'intermedi II situa en posició *cis* a l'olefina coordinada tant un lligand hidrur com un lligand trialquil silil. La recoordiació de l'àtom donador neutre quelat (o d'un lligand auxiliar PPh₃) pot promoure la inserció de l'olefina tant en l'enllaç Si-Pt com en l'enllaç Si-H. En el primer cas l'intermedi alquílic IV pot evolucionar de dues formes (Figura 5.7):

a) β-eliminació, el que produiria el compost d'addició deshidrogenativa i un trihidrur que regenerarà l'espècie metàl·lica inicial via hidrogenació d'una segona molècula de l'alquè o b)

donant el producte d'hidrosililació mitjançant un acoblament reductiu entre els lligands alquil i hidrur, procés que comporta la regeneració directa del complex metàl·lic de partida.

En el cas que l'intermedi (II) evolucioni via inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H (intermedi III), només es pot obtenir el producte d'hidrosililació mitjançant l'acoblament reductiu entre els lligands alquil i trialquilsilil, ja que la β -eliminació regeneraria l'olefina de partida (Figura 5.7).

Segons aquest mecanisme, si els dos camins possibles evolucionen amb velocitat comparable, el producte d'hidrosililació ha de ser el majoritari. (Figura 5.7)

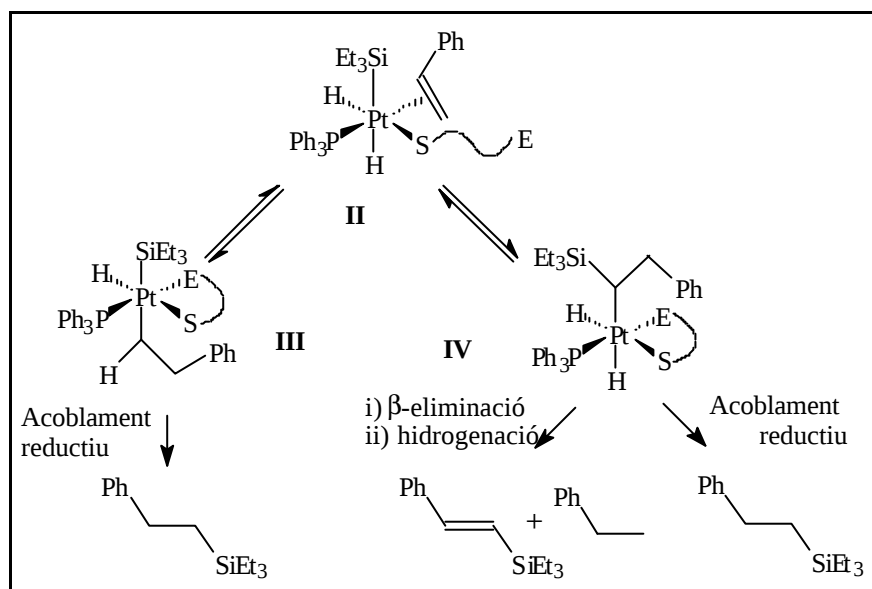


Figura 5.7: Vies alternatives per a l'obtenció del producte d'hidrosililació.

Recentment s'ha proposat també l'existència d'intermedis de reacció que continguin dos lligands derivats de l'alquè.¹⁴ Així, la inserció de dues molècules d'olefina, una en l'enllaç M-H i l'altra en l'enllaç M-Si portaria a l'existència d'un complex que contingués un lligand σ -alquil i un altre σ -sililalquil. (Figura 5.8)

La velocitat de β -eliminació per als dos lligands orgànics coordinats al metall es considera com el pas decisiu per què es produeixi la hidrosililació i/o sililació deshidrogenativa.

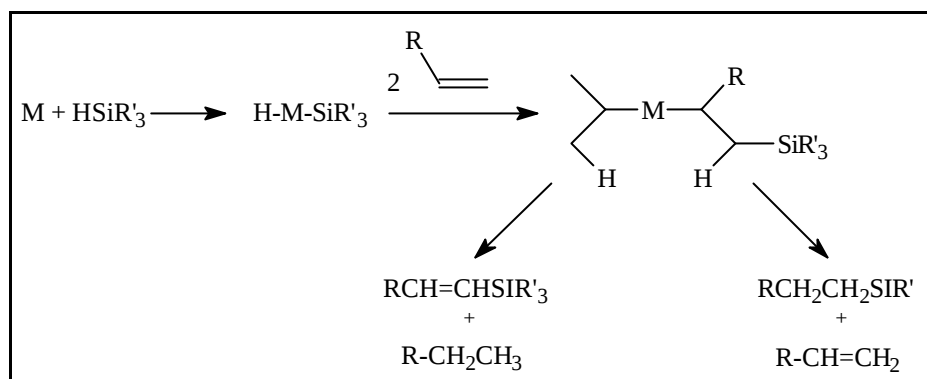


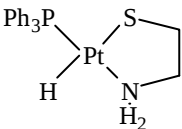
Figura 5.8. Mecanisme segons el qual el complex metàl·lic suportaria dos lligands.

5.1 COMPLEXOS AMINOTIOLAT

5.1.1 [PtH (SCH₂CH₂NH₂) (PPh₃)] (3)

El complex **3** és precursor actiu en la reacció d'hidrosililació de l'estirè amb trietilsilà, així com de la reacció de sililació deshidrogenativa, observant-se, a més, quantitats notables del producte d'hidrogenació. (Taula 5.2)

Taula 5.2: Resultats obtinguts amb el complex **3**.

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H31	-	-	50	10	71.69	22.25	8.08	69.67	93:7	
H32	-	-	70	6	83.41	16.08	8.51	75.41	92:8	
H33	2	-	70	8	81.50	24.70	6.25	69.05	91:9	
H34	-	2	70	6	76.71	36.84	11.50	51.66	86:14	
H35	-	-	90	4	91.21	20.83	6.04	73.13	89:11	
(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació deshidrogenativa, (E)-1-(trietilsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietilsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)										

5.1.1.1 Efecte de la variació de la temperatura

Dels resultats obtinguts a diferents temperatures, es pot concloure, que l'increment de la temperatura de la reacció produeix un augment del producte d'hidrosililació ramificat respecte al lineal (entrades H31, H32, H35 Taula 5.2 i Figura 5.9). Respecte a la quimioselectivitat de la reacció s'observa que tant la hidrosililació com l'acoblament deshidrogenatiu augmenten en incrementar la temperatura de 50° a 70°C, en canvi, disminueix al passar de 70° a 90°C. Un comportament invers s'observa per la hidrogenació. Disminueix inicialment amb la temperatura,

per tornar a augmentar.

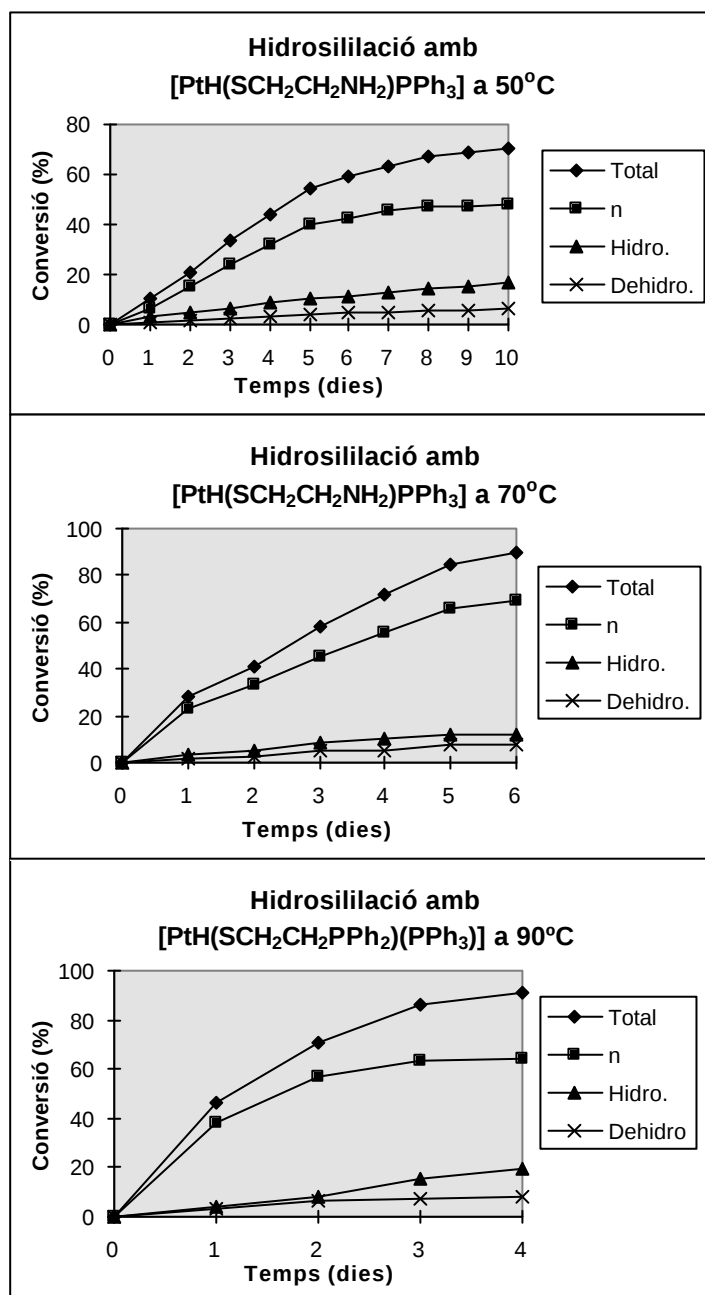
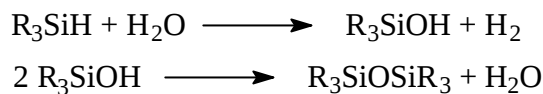


Figura 5.9: Conversions obtingudes a diferents temperatures per al complex 3.

El diferent comportament observat per als productes d'hidrogenació i d'acoblament deshidrogenatiu, relacionats en tots els mecanismes proposats a la bibliografia, indica que un dels dos productes es pot formar mitjançant alguna reacció lateral. Així el producte d'hidrogenació pot obtenir-se per la hidrogenació directa de l'estirè amb l'hidrogen general in

situ en la descomposició del trietilsilà a causa de la presència de traces d'aigua.¹⁵



En quant al producte d'acoblament deshidrogenatiu, s'han descrit comportaments contradictoris. Així, alguns sistemes produeixen un augment amb la temperatura¹⁰ mentre que altres mostren una tendència inversa.¹⁶

5.1.1.2 Efecte de l'addició de trifenilfosfina

L'addició de PPh_3 provoca una reducció de la conversió total de la reacció, i una disminució relativa de tots els productes de sililació que es contraposa amb un augment de la selectivitat en el producte d'hidrogenació. (Entrada H33, Taula 5.2 i Figura 5.10)

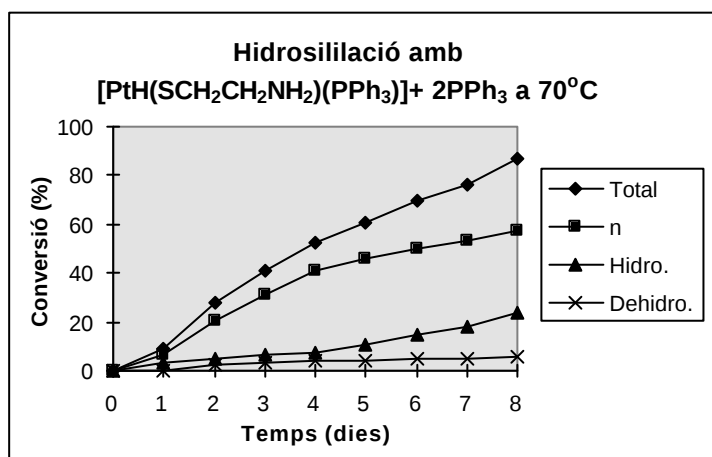


Figura 5.10: Efecte de l'addició de PPh_3 per al complex 3.

La disminució de la velocitat de reacció en la hidrosililació de l'estirè amb l'excés de lligand auxiliar ja ha estat observat per a altres sistemes catalítics.¹⁰ Aquest efecte es relaciona amb el bloqueig del forat de coordinació necessari per a la formació de l'intermedi de reacció (**II** segons la Figura 5.5). La presència en el medi de PPh_3 en excés pot competir amb la formació d'aquest intermedi (Figura 5.11).

La disminució de la velocitat de la reacció d'hidrosililació amb l'excés de PPh_3 resulta

en un augment relatiu de la velocitat de les reaccions laterals que donen lloc al producte d'hidrogenació.

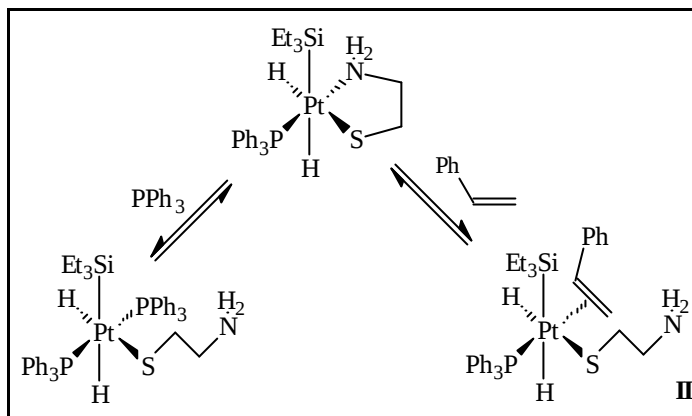


Figura 5.11: Competència mostrada per la presència de PPh_3 .

5.1.1.3 Efecte de l'addició de $SnCl_2$

L'addició d'un excés de $SnCl_2$ al medi de reacció provoca una disminució en la conversió global, (entrada H34 de la Taula 5.2). Aquest decrement de l'activitat del sistema és degut principalment a l'aparició d'un temps d'incubació d'aproximadament 24 hores (Figura 5.12). Passat aquest període, però, la reacció evoluciona amb una major velocitat que l'observada en absència de $SnCl_2$.

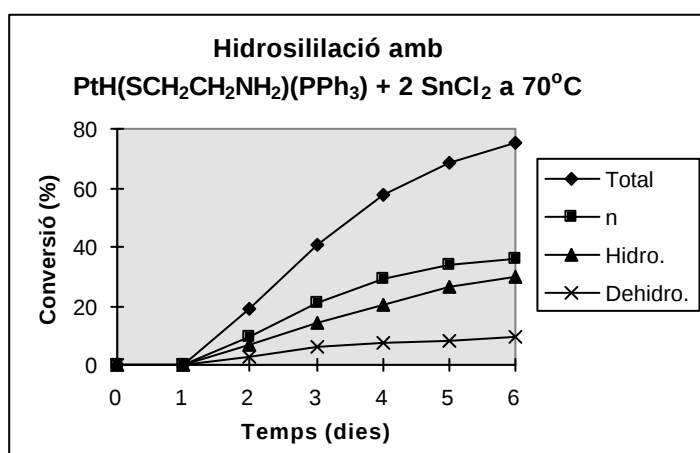


Figura 5.12: Efecte de l'addició de $SnCl_2$ per al complex 3.

(e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietilsilil)-1-feniletà;
 (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Quan es treballa a 50°C (H51), el sistema mostra una activitat major que el sistema basat en el complex **3** (74,11% de conversió en 7 dies respecte 71,69% de conversió en 10 dies per **3**), observant-se també que per aquesta temperatura es produeix una major selectivitat vers el producte d'addició deshidrogenativa.

En incrementar la temperatura a 70°C (H52) la conversió global augmenta, degut principalment a l'increment del producte d'hidrogenació. El procés d'hidrosililació quasi no queda afectat mentre que la sililació deshidrogenativa resulta apreciablement desafavorida. Respecte la regioselectivitat del procés d'hidrosililació, l'augment de la temperatura resulta en una caiguda de la selectivitat en l'isòmer lineal. (Figura 5.13)

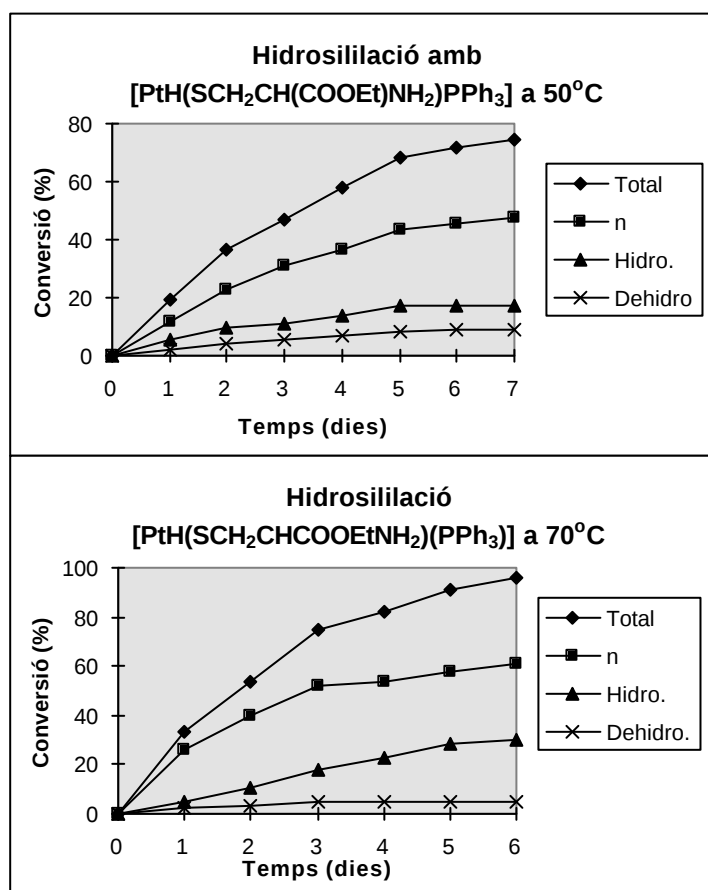


Figura 5.13: Conversions obtingudes a diferents temperatures per al complex 5.

L'addició de PPh₃ té com a resultat una disminució en l'activitat del sistema catalític per bé que

els percentatges relatius dels diferents productes obtinguts en la relació no varia respecte la reacció sense PPh_3 . (H53, Taula 5.3 i Figura 5.14)

Aquests darrers resultats són força similars als observats pel sistema catalític basat en **3**, malgrat que es pot advertir que aquest sistema catalític, en presència de PPh_3 és més actiu que l'anterior. Aquest comportament ja havia estat observat en la reacció d'hydroformilació i s'havia explicat bé en base a la major solubilitat del complex, bé per la presència del grup ester que afavoriria la formació dels intermedis necessaris en els processos d'inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-H.

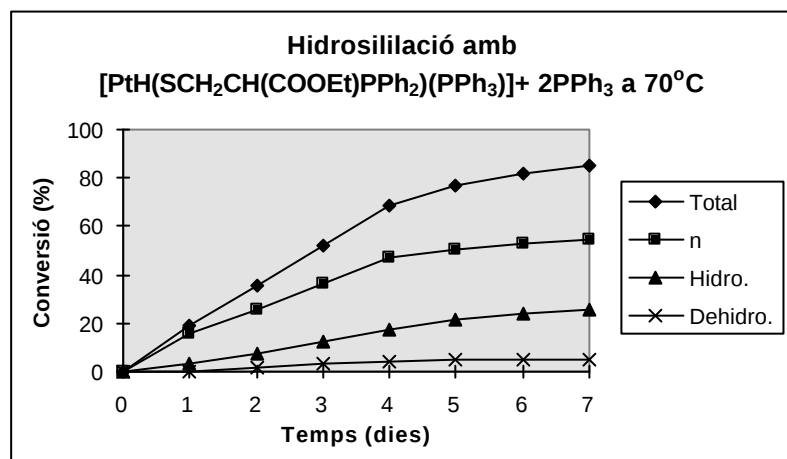


Figura 5.14: Efecte de l'addició de PPh_3 per al complex 5.

Per aquest sistema catalític, s'ha portat a terme una reacció a l'aire amb la intenció de comprovar l'efecte de les reaccions laterals en la selectivitat de la reacció (H54, Taula 5.3 i Figura 5.15).

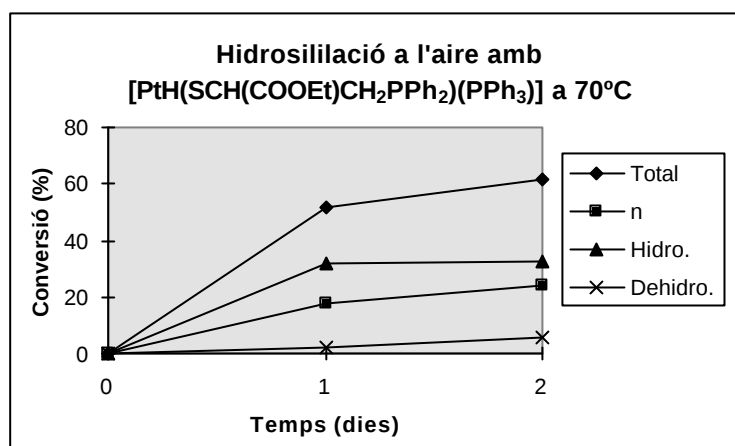


Figura 5.15. Efecte de la presència d'aire per al complex 5.

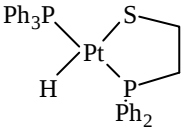
El consum ràpid del silà implica una reducció en la conversió global del sistema, i la reacció es dona per acabada al cap de dos dies. Com es pot observar a la Figura 5.15 la síntesi dels productes d'hidrosililació segueix un pendent similar al de reaccions anteriors. El que determina el final de la reacció és la conversió del silà per donar etilbenzè, d'una banda, i d'una altra per donar grans quantitats d'altres subproductes com ara l'hexaetildisiloxà (veure secció 5.1.1.1).

5.2 COMPLEXOS FOSFINOTIOLAT

5.2.1 [PtH (SCH₂CH₂PPh₂) (PPh₃)] (1)

El sistema catalític basat en el complex **1** s'ha mostrat inactiu en la reacció d'hidrosililació de l'estirè, sense observar-se, tampoc, activitat en la reacció d'hidrogenació. (Taula 5.4)

Taula 5.4: Resultats obtinguts amb el complex **1**.

Catalitzador: 1 										
Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H11	-	-	50	7	-	-	-	-	-	Inactiu
H12	-	-	70	7	<2	-	-	-	-	
H13	2	-	70	7	<2	-	-	-	-	
(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació deshidrogenativa, (E)-1-(trietilsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietilsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)										

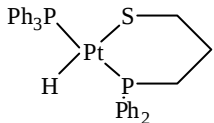
Aquesta inactivitat s'ha de relacionar amb la diferent naturalesa del lligand fosfinotiolat respecte els lligands aminotiolat estudiats en la secció anterior.

En el mecanisme proposat per aquesta reacció es suggereix la descoordinació bé d'una trifenilfosfina, bé del termini neutre del quelat per permetre l'entrada del substrate. La presència d'un grup difenilfosfino en el quelat, que és menys fàcilment desplaçable que un grup amino, pot bloquejar els forats de coordinació necessaris per la interacció catalitzador-substrate.

5.2.2 [PtH (SCH₂CH₂CH₂PPh₂) (PPh₃)] (2)

El complex **2** es mostra actiu en la reacció d'hidrosililació de l'estirè, observant-se també activitat en les reaccions de sililació deshidrogenativa i d'hidrogenació de l'olefina. (Taula 5.5)

Taula 5.5: Resultats obtinguts amb el complex **2**.

Catalitzador: 2 										
Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H21	-	-	70	6	88.73	38.62	5.34	56.04	89:11	
H22	2	-	70	7	87.45	40.73	5.44	53.83	90:10	
H23	-	-	90	5	97.51	22.79	3.92	73.30	90:10	
(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació deshidrogenativa, (E)-1-(trietilsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietilsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)										

Aquest sistema catalític mostra una activitat molt semblant a la dels sistemes basats en complexos aminotiolat, observant-se conversions globals força similars.

Quan la reacció té lloc a 70°C (H21) s'obté una gran quantitat de producte d'hidrogenació i una baixa conversió dels productes derivats de la reacció amb el silà, en especial el de sililació deshidrogenativa. En comparació amb l'activitat mostrada pels sistemes basats en complexos aminotiolat, el sistema amb el complex **2** es mostra globalment més actiu que el sistema amb el complex **3**, però menys que el sistema amb el complex **5**. El percentatge d'hidrogenació, per aquest complex fosfinotiolat, és el més elevat de tots els sistemes assajats (en atmosfera inert). D'altra banda, també és el que produeix l'isòmer lineal en menor quantitat.

L'augment de la temperatura a 90° (H23, Taula 5.5) es tradueix en un augment de la velocitat de la reacció. La quantitat dels productes d'hidrogenació i de sililació deshidrogenativa disminueixen apreciablement respecte la reacció a 70°C, produint una bona quimioselectivitat vers la reacció d'hidrosililació.

Els resultats obtinguts pel complex fosfinotiolat **2** a 90°C són força similars als obtinguts

pel complex aminotiolat **3**, amb l'excepció que és lleugerament més actiu, globalment, degut principalment a que s'obté més producte d'hidrogenació. Si es comparen les gràfiques obtingudes, es pot observar que el sistema catalític basat en **2** evoluciona molt ràpidament, obtenint-se una bona conversió de l'estirè després de 48 hores. (Figura 5.16)

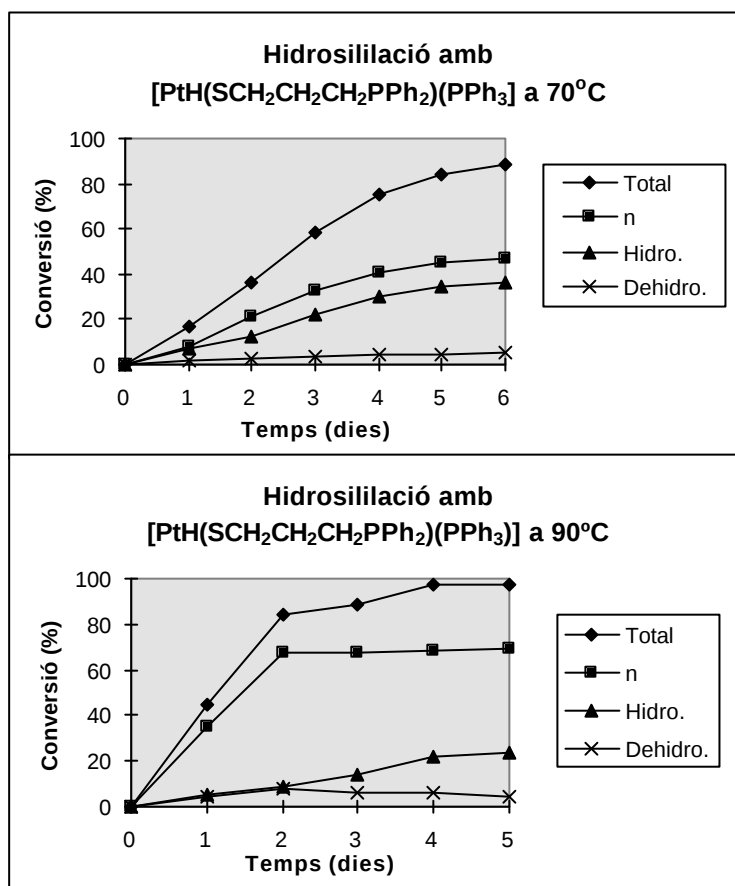


Figura 5.16: Conversions obtingudes a diferents temperatures per al complex **2**.

Quan s'afegeixen 2 equivalents de PPh₃ al medi de reacció s'observa un alentiment de la reacció, degut principalment a que necessita d'un període d'iniciació de 24 hores. Malgrat aquest comportament, els percentatges finals dels diferents productes no varien notablement respecte la mateixa reacció sense PPh₃ (H22, Taula 5.5 i Figura 5.17)

En comparació amb el mateix experiment realitzat amb els complexos aminotiolat, el complex **2** es mostra lleugerament més actiu, encara que menys quimiosselectiu. En aquest sentit, s'obté més d'una tercera part de producte d'hidrogenació, el que es tradueix en una menor conversió dels productes d'hidrosililació. L'activitat mostrada pel complex **2** respecte a la

inactivitat del complex **1** es pot relacionar, com ja s'havia fet per la reacció d'hidroformilació, amb la longitud del cicle quelat.¹⁷

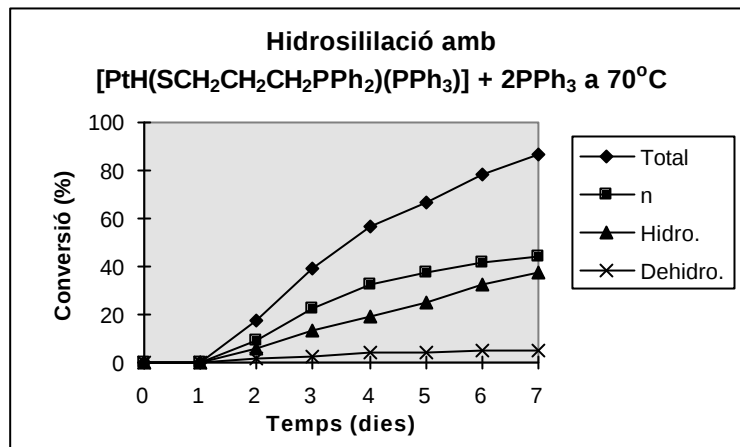


Figura 5.17: Efecte de l'addició de PPh₃ per al complex **2**.

5.2.3 [PtCl₂((CH₃)SCH₂CH₂PPh₂)] (**7**)

El sistema catalític basat en el complex fosfinotioèter **7** es mostra actiu en la reacció d'hidrosililació, sililació deshidrogenativa i hidrogenació de l'estirè. (Taula 5.6) Els assaigs corresponents a aquest complex s'han realitzat mitjançant la preparació *in situ* del complex per addició d'un equivalent del lligand fosfinotioèter sobre el precursor [PtCl₂(cod)].

Taula 5.6: Resultats obtinguts amb el complex **7**.

Catalitzador: 7 Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et₃SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H71	-	-	70	5	96.84	14.66	8.67	76.67	91:9	
H72	2	-	70	5	92.79	22.16	7.92	69.92	91:9	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació deshidrogenativa, (E)-1-(trietilsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietilsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietilsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Amb aquest sistema catalític s'obtenen unes conversions majors que amb la resta de sistemes estudiats. La seva velocitat de reacció és més elevada, obtenint-se bones conversions en temps relativament menors.

El sistema estudiat mostra, a 70°C una bona quimioselectivitat en la reacció d'hidrosililació, obtenint-se poca quantitat del producte d'hidrogenació.

L'addició de PPh_3 quasi no afecta a la conversió global, però s'observa un alentiment en la reacció. En aquest cas, no s'observa activitat catalítica fins haver passat 48 hores. La quimioselectivitat de la reacció es veu afectada per l'addició de PPh_3 , observant-se un fort augment del producte d'hidrogenació. (Figura 5.18)

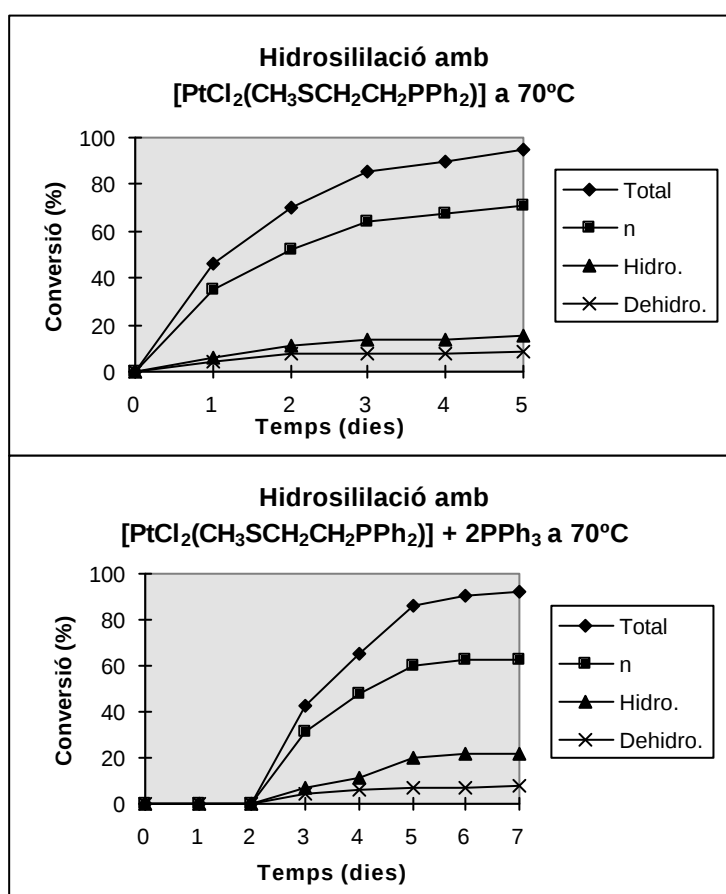


Figura 5.18: Efecte de l'addició de PPh_3 per al complex 7.

Els resultats obtinguts s'assemblen més als de sistemes clàssics basats en $\text{Pt}(0)$ i $\text{Pt}(\text{II})$ que no amb els dels complexos aminotiolats i fosfinitolats estudiats en aquest treball anteriorment. Aquest comportament ja ha estat observat per la reacció d'hidroformilació de

l'estirè, i pot ser relacionat amb la naturalesa neutra del lligand fosfinotioèter.

-
- ¹ : A. Onopchenko, E.T. Sabourin, D.L. Beach, *J.Org.Chem.*, **1984**, 49, 3389.
² : A.J.Chalk, J.F. Harrod, *J.Am.Chem.Soc.*, **1965**, 87, 16.
³ : M. Green, J.A.K. Howard, J.Proud, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, C.A. Tsipis, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1976**, 671.
⁴ : L.N.Lewis, J.Stein, Y.Gao, R.E. Colborn, G. Hutxhins, *Platinum Met.Rev.*, **1997**, 41, 66.
⁵ : Y.Y. Chen, B.L. Zhang, S.L. Gong, H.P. Duan, X.R. Lu, *Chin. J. Polim. Sci.*, **1998**, 16, 292.
⁶ : Y.Y. Chen, P.F. Fang, L. Zhu, R.S. Sheng, *Chem.J.Chim.Univ.* **1998**, 19, 1011.
⁷ : I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada, a *Aspects of Homogeneous Catalysis*. Riedel Dordrecht, R. Ugo Ed. **1977**, 3, 186.
⁸ : T. Higama, T. Kusumoto, *Comp. Org. Synt.*, **1991**, 8, 763.
⁹ : A. Onopchenko, E.T. Sabourin, D.L. Beach, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 5101.
¹⁰ : R. Takeuchi, H. Yasue, *Organometallics*, **1996**, 15, 2098.
¹¹ : Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3890.
¹² : M. Tanaka, Y. Uchiman, H.-J. Lautenschlager, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 428, 1.
¹³ : B. Marcinec, *New. J. Chem.* **1997**, 21, 815.
¹⁴ : I. Ojima a *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Eds.: S.Patai, Z. Rappaport, Part 2. J. Wiley, Chichester, UK, **1989**, 25, 181.
¹⁵ : E.G. Rochow a *Silicon and Silicones* Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **1987**, 180 p.
¹⁶ : A. Millan, M.J. Fernandez, P. Bentz, P.M. Maitlis, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 89.
¹⁷ : T.Hayashi, Y.Kawabata, T.Isoyama, I.Ogata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 3438.

6. SECCIÓ EXPERIMENTAL

6.1 Tècniques

6.1.1 Generalitats

Totes les operacions sintètiques s'han realitzat sota atmosfera inert utilitzant tècniques Schlenk. Els dissolvents han estat anhidritzats, destil·lats i desoxigenats per mètodes estàndard abans de la seva utilització.¹ Les substàncies que es van utilitzar com a anhidritzants van ser les següents:

<u>Dissolvent</u>	<u>Dessecant</u>
Diclorometà	Pentòxid de fòsfor
Tetrahidrofurà	Sodi/benzofenona
Toluè	Sodi/benzofenona
Èter etílic	Sodi/benzofenona
Hexà	Tetrahidroaluminat de liti

6.1.2 Tècniques de caracterització de productes:

- a) Anàlisi elemental de C, H, N i S
- b) Espectroscòpia infraroja
- c) Ressonància Magnètica Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{31}P i ^{195}Pt , a temperatura variable.
- d) Difracció de raigs-X
- e) Cromatografia de gasos
- f) Polarimetria

Anàlisi elemental de C, H, N i S

Les determinacions de la composició centesimal de carboni, hidrogen, nitrogen i sofre

presentes als compostos sintetitzats s'ha dut a terme amb els aparells Carlo Erba CHN EA-1108 del Servei d'Anàlisi de la Universitat Autònoma de Barcelona, Carlo Erba de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona i CE instruments de la Universitat de Girona.

Espectroscòpia infraroja

Els espectres d'infraroig s'han obtingut en un espectrofotòmetre tipus FT model Nicolet 205. També s'ha utilitzat un espectrofotòmetre tipus FT de la marca Mattson model Satellite connectat a un ordinador que tractava les dades amb el programa 1st lite. Les anàlisis realitzades amb ambdós aparells s'han dut a terme en un rang entre 4000 i 400 cm⁻¹. Els productes sòlids s'han suportat en pastilla de KBr, mentre que els líquids i olis s'han suportat entre cristalls de NaCl. Els espectres en solució s'han realitzat en cel·les de NaCl.

Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear

Els espectres de RMN de ¹H, de ¹³C i de ³¹P han estat obtinguts amb els aparells Bruker DPX200 de la Universitat de Girona, Varian Gemini 300 de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, Bruker AC 400 de la Universitat Autònoma de Barcelona i Bruker ACP 200 de l'ISSEC-CNR de Florència. Els espectres de ¹⁹⁵Pt han estat realitzats a la Universitat Autònoma de Barcelona.

Els desplaçaments químics es donen en unitats δ , és a dir, en ppm cap a camps més baixos en respecte a la referència. Per al ¹H i el ¹³C s'ha utilitzat el TMS com a referència interna. Pels espectres de RMN de ³¹P s'ha utilitzat H₃PO₄ al 85 % com a referència externa. Pels espectres de ¹⁹⁵Pt es va fer servir com a referència externa Na₂PtCl₆ 1M en H₂O. Els dissolvents deuterats utilitzats en la preparació de les mostres van ser: diclorometà-d₂ per als compostos més reactius i cloroform-d₁ per als més estables.

Cromatografia de gasos

La utilització de la cromatografia de gasos s'ha destinat principalment a la determinació de la puresa dels lligands i a la determinació de les conversions i regioselectivitats de les reaccions catalítiques. S'ha utilitzat un aparell HP model 5890 amb columna capil·lar tipus HP5

de 25 m x 0.2 mm x 0.33 μ m, amb nitrogen com a gas portador. També s'ha utilitzat un aparell Shimadzu model GC-17A amb columna capil·lar d'alta resolució amb fase tipus TRB-5 de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m i amb heli com a gas portador. Ambdós aparells disposen d'un detector FID.

Alguns dels productes de les reaccions catalítiques s'han identificat per GC-masses. S'ha utilitzat un cromatògraf HP model G1800A de la Unitat de Química Inorgànica de la U.A.B. Aquest aparell està equipat amb una columna capil·lar tipus HP-5 de 30 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern, amb heli com a gas portador i que porta acoblat un espectròmetre de masses d'ionització per impacte electrònic. L'equip es controla a través d'un ordinador Pentium® equipat amb el software de Hewlett Packard, que permet l'adquisició i el tractament de dades.

Les enantioselectivitats de les reaccions catalítiques s'han determinat per cromatografia de gasos amb el cromatògraf Shimadzu model GC-17A equipat amb una columna capil·lar quiral del tipus Astec ChiralDEX amb un rebliment de β -cyclodextrin trifluoroacetyl de 20 m de llargada i un diàmetre intern de 0.25 mm.

Polarimetria

Les mesures de rotació òptica s'han obtingut amb el polarímetre PROPOL de Huco-Erlös de la Unitat de Química Orgànica de la U.A.B. Les mesures s'han fet a temperatura ambient i la longitud d'ona corresponent a la línia D del sodi.

6.1.3 Instal·lació per a la hidroformilació d'olefines

En les reaccions d'hidroformilació s'ha utilitzat un reactor d'alta pressió de 250 ml. de la marca Berghoff model HR200. Aquest autoclau és fet d'acer inoxidable especial CrNiMo del tipus 316 Ti segons AISI (o material 1.4571 d'acord amb DIN 17440). El reactor va equipat amb un termosensor de tipus NiCr/Ni recobert amb Teflon, així com d'un altre termosensor que és a la manta calefactora. Ambdós es poden connectar a un controlador tèrmic. L'agitació és magnètica, amb una barra magnètica a l'interior i una manta calefactora/agitadora a l'exterior. El

reactor s'ha connectat a una instal·lació de gasos que permet carregar el reactor amb CO i/o H₂ a la pressió de treball.

6.2 SÍNTESI DE PRODUCTES

6.2.1 Precursors metàl·lics per a la síntesi de complexos

Els precursors de platí que s'han utilitzat han estat: [Pt(PPh₃)₄],² [PtCl₂(PPh₃)₂],³ [Pt(dba)₂]⁴ i [PtCl₂(COD)]⁵ que s'han preparat d'acord amb els mètodes descrits a la bibliografia.

Preparació del Pt(PPh₃)₄²

Es dissolen 3.09 g (11.84 mmols) de trifenilfosfina en 80 ml d'etanol absolut a 65°C. Quan la dissolució és total s'hi afegeix una solució de 0.28 g d'hidroxid potàssic en una mescla formada per 6.4 ml d'etanol i 1.6 ml d'aigua. A part es dissolen 1.05 g (2.52 mmols) de tetracloroplatinat potàssic⁶ en 10 ml d'aigua. La solució que conté el platí s'afegeix lentament (durant uns 5 minuts) sobre la solució alcalina de la trifenilfosfina que es manté en agitació i a 65°C. Ja des del principi de l'addició es comença a separar un compost de color groc pàl·lid. Després de refredar, se separa el compost per filtració amb un filtre Schlenk, es renta amb 30 ml d'etanol tebi, després amb 12 ml d'aigua freda i finalment amb 10 ml d'etanol fred. El producte s'asseca al buit durant dues hores. S'aïllen 2.42 g (rendiment: 77%) d'un sòlid microcristal·lí de color groc pàl·lid que es guarda sota atmosfera de nitrogen i a -24°C. En aquestes condicions es pot conservar durant alguns mesos. A l'aire i a 118-120°C descompon per donar un líquid de color vermell. És molt soluble en diclorometà, benzè, cloroform i metanol, i poc en èter i etanol. Reacciona amb tetraclorur de carboni per donar el cis-diclorobis(trifenilfosfina)platí(II).⁷ Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla KBr): 3054 (de), 1476 (mi), 1432 (in), 743 (mi), 693 (de).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161,92 MHz, C_6D_6), d (ppm): 38.60 (sa, $\Delta\omega_{1/2} = 780$ Hz)

Preparació del *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]³

En un baló de fons rodó es dissolen 866 mg (3.31 mmols) de trifenilfosfina en 20 ml d'etanol absolut a 60°C. Quan la solució és completa s'hi afegeixen 315 mg (0.76 mmols) d'àcid hexacloroplatínic⁸ dissolt en 1 ml d'aigua. Es deixa en agitació durant 1 hora. Des dels primers moments ja s'ha començat a formar un precipitat blanquinós que se separa per filtració, es renta amb 5 ml d'etanol i amb 3 ml d'èter i s'asseca al buit. Es recullen 575 mg (96 %) d'un precipitat microcristal·lí, de color blanc marfil.

El complex és molt soluble en diclorometà i cloroform, poc en èter i metanol i insoluble en hexà i etanol. És relativament estable a l'aire i pot guardar-se sota nitrogen i a -24°C durant alguns mesos. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla KBr): 3051 (de), 1481 (mi), 1440 (in), 745 (mi), 697 (in).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CDCl_3), d (ppm): 14.95 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{P-}^{195}\text{Pt}} = 3672.4$ Hz).

Preparació del [Pt(dba)₂]⁴

En un baló de dues boques s'hi disposen 585 mg (2.5 mmol) de dibenzilidenacetona (dba) i 750 mg (5.5 mmol) d'acetat sòdic. Sota atmosfera inert s'hi afegeixen 25 ml d'etanol i es posa a reflux. La solució adquireix aleshores un color groc brillant. A part es prepara una solució de 375 mg (0.9 mmol) de tetracoroplatinat potàssic en 5 ml d'aigua calenta i s'afegeix aquesta solució sobre la que conté el lligand. La mescla s'enfosqueix ràpidament i comença a precipitar un sòlid de color fosc. La reacció es deixa continuar durant deu minuts. La mescla es deixa refredar i el producte se separa per filtració. Es renta amb etanol i s'asseca al buit durant

una hora. S'obtenen 565 mg (95%) d'un precipitat de color porpra fosc que és microcristal·lí, amb forma d'agulles i és molt esponjós. És molt soluble en diclorometà, cloroform, menys en èter i és insoluble en hexà i etanol. És força estable a l'aire i es pot guardar sota nitrogen i en ambient sec durant mesos. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla KBr): 3054 (de), 3026 (de), 1649 (in), 1626 (in), 1593 (in), 762 (in), 695 (in).

¹H RMN (300.00 MHz, CDCl₃), d (ppm): 3.35-7.70 (m, 5H); 7.09 (d, 1H, J_{H-H} = 16.0 Hz); 7.75 (d, 1H, J_{H-H} = 16 Hz).

¹³C{¹H} RMN (75.01 MHz, CDCl₃), d (ppm): 155.41 (s, CH); 127.98, 128.36, 128.96 (CH, ar); 134.79 (C, ar), 143.31 (s, CH).

Preparació del [PtCl₂(COD)]⁵

Es disposen 7.00 mg (1.68 mmols) d'àcid hexacloroplatínic en un erlenmeyer de 25 ml i s'hi afegeixen 7 ml d'àcid acètic glacial. La mescla s'escalfa i s'agita en un bany de silicona a 75°C fins que es dissol. Sobre la solució calenta s'afegeixen 1400 mg (6.72 mmols) de 1,5-ciclooctadiè i es deixa agitar fins que adquireix un color negre. Es deixa refredar a temperatura ambient, s'afegeixen 3.50 ml d'aigua i es deixa reposar durant 1 hora. Es filtra per gravetat i es renta el filtrat amb diclorometà calent. Es recullen les aigües de filtrat (uns 25 ml) que contenen el producte desitjat i platí metàl·lic i es filtra a través d'una petita columna de sílica-gel. Es renta amb una porció de 5 ml de CH₂Cl₂ i s'ajunta amb les aigües mares. La solució es concentra i es deixa precipitar a la nevera. El producte se separa per filtració i s'asseca sota corrent de nitrogen i al buit. S'obtenen 598 mg (75 %) d'un producte cristal·lí blanquinós amb forma d'agulles que és molt soluble en diclorometà, cloroform, menys en èter i és insoluble en hexà i etanol. És força estable a l'aire i es pot guardar sota nitrogen i en ambient sec durant mesos. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla KBr): 3008 (mi), 2960 (mi), 2923 (in), 2895 (mi), 2853 (mi), 1475 (in), 1338 (in), 1009 (in).

^1H RMN (200.13, CDCl_3), d (ppm): 2.26 (m, 4H, CH_2); 2.70 (m, 4H, CH_2); 5.61 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J^{195}\text{Pt-H} = 32.0$ Hz, 4H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.32 MHz, CDCl_3), d (ppm): 30.93 (s, CH_2); 100.08 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J^{195}\text{Pt-C} = 76.1$ Hz, CH).

6.2.2 Preparació dels lligands

Els lligands utilitzats s'han dividit en dos grups: lligands tipus fosfinotiol i lligands tipus aminotiol.

6.2.2.1 Síntesi de lligands fosfinotiol

Els lligands fosfinotiol utilitzats no són comercials i s'han hagut de sintetitzar. Els lligands obtinguts i assajats han estat els següents:

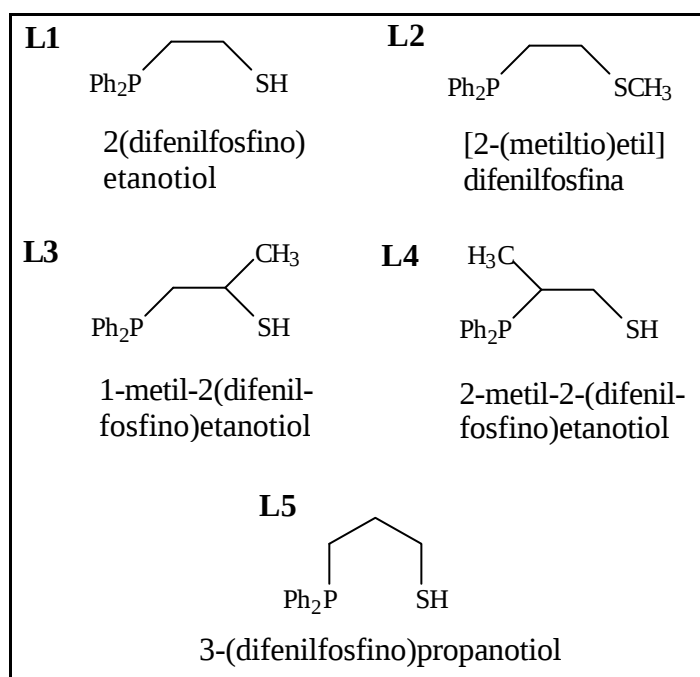


Figura 6.1: Lligands utilitzats.

El mètode general de preparació dels lligands fosfinotiol ha estat l'obertura de tioèters cíclics amb un difenilfosfur metàl·lic. Aquest mètode és una modificació d'altres descrits anteriorment.⁹

Preparació del lligand L1, Ph₂PCH₂CH₂SH

En un baló de fons rodó i en atmosfera inert es dissolen 1.62 g (8.7 mmol) de difenilfosfina en 8 ml de tetrahidrofurà anhidre i lliure de peròxids. Un cop s'ha produït la dissolució es posa en un bany de gel-aigua i s'hi afegeixen 5.4 ml (8.7 mmol) de solució 1.6 M de butil-liti en hexà. Es deixa en agitació durant pocs minuts i s'afegeixen sobre aquesta solució 0.52 g (8.7 mmol) de sulfur d'etilè. La solució que inicialment és de color taronja fosc es torna incolora al final de l'addició del sulfur d'etilè. Es treu la mescla del bany de gel i s'hi afegeixen 4 ml de metanol desgasat i 3,5 ml d'una solució saturada i desgasada de NH₄Cl. Amb l'addició del metanol es forma un precipitat - o una emulsió - de color blanc que desapareix en afegir-hi la solució aquosa.

S'afegeixen 15 ml d'èter i 10 ml d'aigua i se separen les fases. L'aquosa es renta tres cops amb 15 ml d'èter etílic i totes les fases orgàniques s'ajunten. La resultant s'asseca amb MgSO₄ anhidre i es filtra. El filtrat es concentra al rotavapor. El residu viscos es microdestil·la a 0.1 Torr i es recull la fracció que destil·la a 200-210°C. Es recullen 1.50 g (70 %) d'un líquid incolor, viscos i pudent. La puresa, determinada per cromatografia de gasos, és superior al 90 % . Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (film sobre cristalls de NaCl): 3060 (m), 3052 (m), 1480 (in), 1433 (in), 740 (in), 695 (in).

¹H RMN (300.00 MHz, CDCl₃), d (ppm): 1.65 (td, 1H, J_{SH-H} = 7.6 Hz; J_{SH-PPh₂} = 1.0 Hz); 2.3-2.4 (m, 2H); 2.5-2.7 (m, 2H); 7-8 (m, 10H)

¹³C{¹H} RMN (75.43 MHz, CDCl₃), d (ppm): 21.28 (d, CH₂; J_{C-PPh₂} = 21.7 Hz); 33.23 (d, CH₂; J_{C-PPh₂} = 24.5 Hz); 125-135 (m, Car).

³¹P{¹H} RMN (121.44 MHz, CDCl₃), d (ppm): -17.97 (s, PPh₂).

Recentment s'ha comercialitzat el difenilfosfur potàssic (Aldrich) en solució 0.5 M en THF. La utilització d'aquesta sal simplifica la reacció ja que s'evita la síntesi de l'anió difenilfosfur. El comportament d'aquesta solució és tan bo com el preparat *in situ*.

Preparació del lligand L2, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$

En un baló de fons rodó i sota atmosfera inert es dissolen 1.62 g (8.7 mmol) de difenilfosfina en 8 ml de tetrahidrofurà sec i lliure de peròxids. Un cop s'ha produït la dissolució es posa en un bany de gel-aigua i s'hi afegeixen 5.4 ml (8.7 mmol) de solució 1.6 M de butil-liti en hexà. Es deixa en agitació durant pocs minuts i s'afegeixen sobre aquesta solució 0.52 g (8.7 mmol) de sulfur d'etilè. La solució que inicialment és de color taronja fosc es torna incolora al final de l'addició del sulfur d'etilè. Es treu la mescla del bany de gel i s'hi afegeix un excés (1.05 g, 15 mmols) de iodur de metil (MeI) i es deixa reaccionar uns minuts. A continuació s'afegeixen 4 ml de metanol desgasat i 10 ml d'aigua destil·lada desgasada. Amb l'addició del iodur de metil i posteriorment del metanol es forma una emulsió de color blanc que desapareix en afegir-hi l'aigua.

S'afegeixen 15 ml d'èter i 10 ml d'aigua i se separen les fases. L'aquosa es renta tres cops amb 15 ml d'èter etílic i totes les fases orgàniques s'ajunten. La resultant s'asseca amb MgSO_4 anhidre i es filtra. El filtrat es concentra al rotavapor. El residu viscos es microdestil·la a 0.1 Torr i es recull la fracció que destil·la a 200-220°C. Es recullen 1.90 g (70 %) d'un líquid incolor, viscos i pudent. La puresa, determinada per cromatografia, és superior al 90 %. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (film sobre cristalls de NaCl): 3069 (mi), 3053 (mi), 2913 (mi), 1435 (in), 1197 (in), 741 (in), 696 (in), 507 (mi).

^1H RMN (300.00 MHz, CDCl_3), d (ppm): 2.09 (s, 3H), 2.2-2.4 (m, 2H), 2.4-2.8 (m, 2H), 7-8 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.43 MHz, CDCl_3), d (ppm): 15.46 (s, CH_3); 28.26 (d, CH_2 JC-PPh₂ = 14.8 Hz); 30.62 (d, CH_2 JC-PPh₂ = 21.2 Hz); 128-138 (m, ar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.44 MHz, CDCl_3), d (ppm): -16.29 (s, PPh₂)

Preparació dels lligands L3, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SH}$ i L4, $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SH}$

En un baló de fons rodó es dissol 1.00 g (5.4 mmol) de difenilfosfina en 8 ml de THF sec i lliure de peròxids i es refreda externament amb un bany d'acetona i neu carbònica fins a -70°C . S'hi afegeixen 3.4 ml d'una solució 1.6 M de butil-liti en hexà (5.4 mmol) i es deixa en agitació perquè la dissolució es refredi homogèniament. Posteriorment s'hi afegeixen 0.40 g (5.4 mmol) de sulfur de propilè i es deixa reaccionar durant una hora. Havent passat aquest temps la solució inicialment marronosa es torna gairebé incolora. Es deixa escalfar fins a temperatura ambient i s'afegeixen 2.5 ml de metanol i 3 ml d'una solució saturada i desgasada de NH_4Cl .

S'afegeixen 15 ml d'èter i 10 ml d'aigua i se separen les fases. L'aquosa es renta tres cops amb 15 ml d'èter etílic i totes les fases orgàniques s'ajunten. La resultant s'asseca amb MgSO_4 anhidre i es filtra. El filtrat es concentra al rotavapor. El residu viscos es microdestil·la a 0.1 Torr. Es recull la fracció que destil·la a $220\text{-}230^{\circ}\text{C}$. S'obtenen 0.87 g (62%) d'aquest lligand incolor i viscos. Es caracteritza per IR i per RMN. Aquesta reacció també s'ha realitzat a) en absència de butil-liti i b) en presència de triclorur d'alumini, obtenint-se en tots els casos resultats similars.

IR (film sobre cristalls de NaCl): 3055 (in), 2982 (mi), 2921 (mi), 1437 (in), 1188 (in), 1123 (in), 747 (in), 697 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CDCl_3), d (ppm):

L3: 1.42 (d, 3H, $J_{\text{CH}_3\text{-CH}} = 6.6$ Hz); 1.95 (d, 1H, $J_{\text{SH-CH}} = 5.5$ Hz); 2.37 (m, 2H); 2.9 (m, 1H); 7-8 (m, 10H).

L4: 1.44 (d, 3H, $J_{\text{CH}_3\text{-CH}} = 6.6$ Hz); 1.90 (t, 1H, $J_{\text{SH-CH}_2} = 5.8$ Hz); 2.20 (m, 1H); 2.74 (m, 2H); 7-8 (m, 10H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.44 MHz, CDCl_3), d (ppm):

L3: -20, 80 (s, PPh_2).

L4: -20.01 (s, PPh_2)

Preparació del lligand L5, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

En un baló de fons rodó s'hi afegeixen 20 ml de dissolució 0.5 M en difenilfosfur potàssic (10.11 mmols) i 10 ml de THF anhidre i es refreda externament amb un bany de gel-aigua fins a 0°C. S'hi afegeixen 0.75 g (10.11 mmol) de sulfur de trimetilè i es deixa reaccionar durant una hora. Havent passat aquest temps la solució inicialment de color marró clar s'enfosqueix. Es deixa escalfar fins a temperatura ambient i s'afegeixen, per aquest ordre, 5 ml de metanol i 6 ml d'una solució saturada i desgasada de NH_4Cl en aigua.

S'afegeixen 15 ml d'èter i 10 ml d'aigua i se separen les fases. L'aquosa es renta tres cops amb 15 ml d'èter etílic i totes les fases orgàniques s'ajunten. La resultant s'asseca amb MgSO_4 anhidre i es filtra. El filtrat es concentra al rotavapor i es microdestil·la. Es recull la fracció que destil·la a 200-210°C i a 0.1 Torr. S'obtenen 2.36 g (90 %) d'un líquid incolor, pudent i viscos. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (film sobre cristalls de NaCl): 3068 (mi), 3040 (mi), 1481 (mi), 1434 (in), 1199 (in), 1126 (in), 740 (in), 696 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CDCl_3), d (ppm): 1.33 (t, 1H, $J_{\text{SH-H}} = 8.0$ Hz); 1.73 (m, 2H); 2.14 (m, 2H); 2.61 (m, 2H); 7-8 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.43 MHz, CDCl_3), d (ppm): 25.81 (d, CH_2 ; $J_{\text{C-PPh}_2} = 14.6$ Hz); 26.68 (d, CH_2 ; $J_{\text{C-PPh}_2} = 12.2$ Hz); 30.24 (d, CH_2 ; $J_{\text{C-PPh}_2} = 17.3$ Hz); 125-135 (m, ar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.44 MHz, CDCl_3), d (ppm): -16.82 (s, PPh_2).

6.2.2.2 Síntesi de lligands aminotiol

Els lligands 2-aminotiol són els representats a la figura següent:

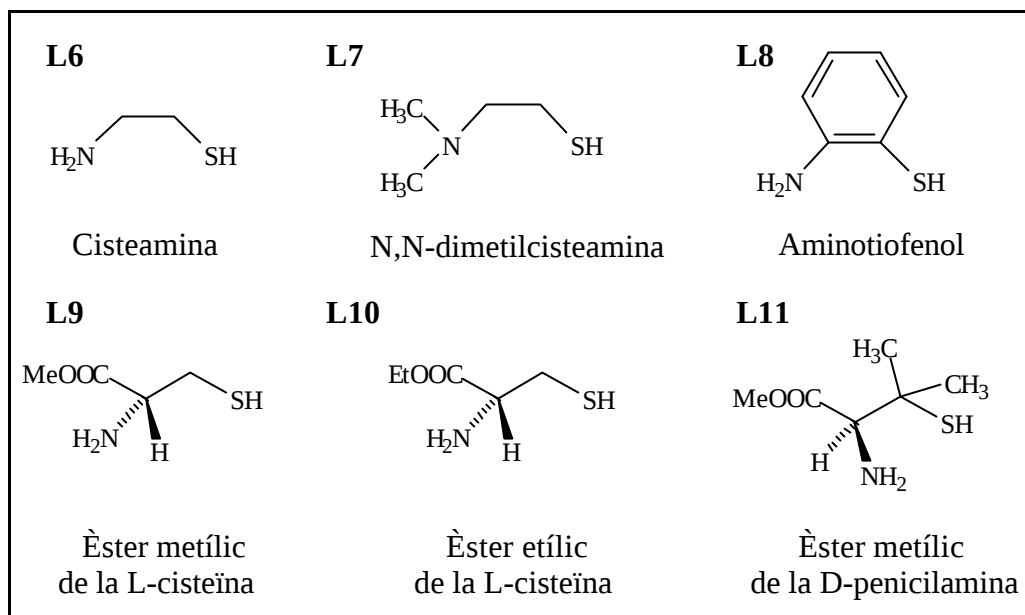


Figura 6.2: Lligands 2-aminotiol utilitzats.

La cisteïmina és un producte comercial (Aldrich) molt higroscòpic que cal assecat periòdicament. Per fer aquest assecat s'han utilitzat dos mètodes. Un mètode molt efectiu ha estat l'ús de toluè i etanol sobre la cisteïmina humida per tal de destil·lar l'azeòtrop format per toluè, metanol i aigua amb un col·lector Dean-Stark. Més simple i convenient ha estat assecat quantitats petites de cisteïmina per reflux en etanol absolut.

L'èster etílic i l'èster metílic de la cisteïna es presenten comercialment (Fluka, Aldrich) en forma de clorhidrats. Per obtenir l'amina lliure es prepara una solució que contingui les quantitats estequiomètriques de l'èster i de tertbutòxid potàssic en un volum de metanol suficient com per dissoldre totalment la mescla. S'evapora a sequedat a buit i a baixa temperatura. S'afegeix una porció de toluè i es tira a sec novament amb la intenció que el toluè evaporat arrossegui el tertbutanol format. Aquesta operació es repeteix dues o tres vegades més. El sòlid resultant s'extreu amb toluè i l'èster de la cisteïna dissolt en toluè es pot utilitzar directament o es pot obtenir el sòlid mitjançant l'evaporació del dissolvent.

6.2.3 Preparació dels complexos

6.2.3.1 Hidrurs complexos

Els hidrurs complexos preparats en aquest treball es poden dividir en hidrurs 2-fosfinotiolat(trifenilfosfina)platí (II) (**1**, **2**) i hidrurs 2-aminotiolat(trifenilfosfina)platí (II) (**3**, **4**, **5** i **6**):

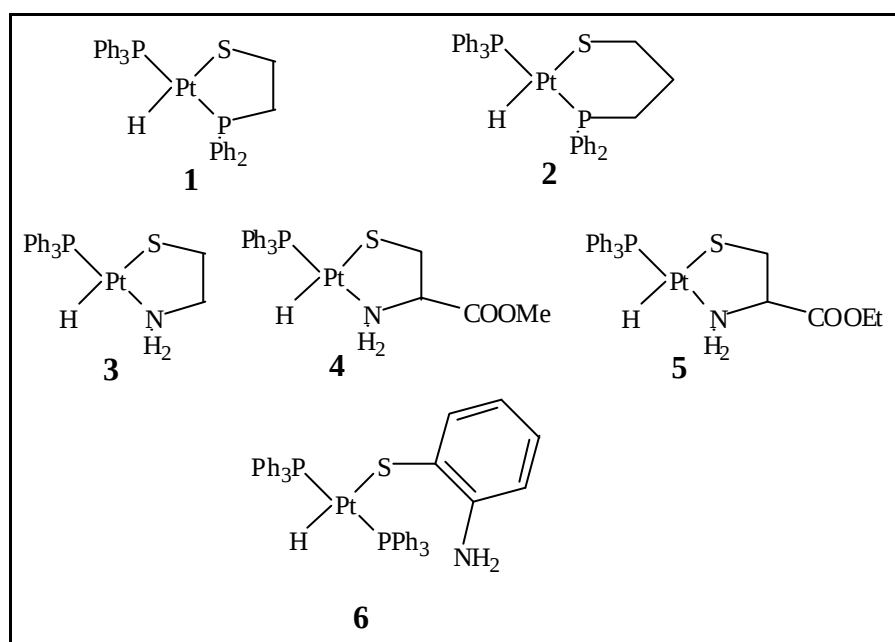


Figura 6.3: Esquema dels hidrurs sintetitzats.

També s'ha estudiat la utilització de la N,N-dimetilcisteamina i de l'ester metílic de la D-penicilamina.

Preparació del [Pt (H)(SCH₂CH₂PPh₂)(PPh₃)] (**1**)

Es dissolen sota atmosfera inert i en un baló schlenk de fons rodó 350 mg (0.28 mmols) de [Pt(PPh₃)₄] en 10 ml de CH₂Cl₂. A aquesta solució s'hi addicionen 76 mg (0.28 mmols) de

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**L1**). Es deixa en agitació durant uns minuts, s'evapora fins 1-2 ml, s'afegeix una quantitat semblant d'èter fins que s'observa un precipitat blanc. Es filtra, es renta amb 1-2 ml d'èter i s'asseca sota corrent de nitrogen i al buit. S'obtenen 132 mg (68 %) de **1**. És un sòlid pols de color blanc que és força soluble en CH_2Cl_2 , poc en cloroform i insoluble en èter i hexà. Es caracteritza per AE, IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3047 (mi), 3006 (mi), 2924 (mi), 2852 (mi), 2082 (in), 1430 (in), 1099 (in), 747 (in), 700 (in), 510 (in).

^1H RMN (200.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm):

Complex *cis*: -4.43 (dd, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JH-}^{195}\text{Pt} = 937.8$ Hz, 1H, $\text{JH-PPh}_2 = 186.2$ Hz, $\text{JH-PPh}_3 = 22.9$ Hz); 2.2-3.0 (m, 4H), 7-8 (m, 25H).

Complex *trans*: -7.31 (da, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JH-}^{195}\text{Pt} = 969.7$ Hz, 1H, $\text{JH-P} = 8.8$ Hz); 2.2-3.0 (m, 4H), 7-8 (m, 25H).

^1H RMN (200.13 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm):

complex *cis*: -4.15 (dd, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JH-}^{195}\text{Pt} = 967.0$ Hz, 1H, $\text{JH-PPh}_2 = 182.8$ Hz, $\text{JH-PPh}_3 = 22.0$ Hz); 2.1-3.0 (m, 4H), 7-8 (m, 25H).

Complex *trans*: -7.18 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JH-}^{195}\text{Pt} = 977.9$ Hz, 1H, $\text{JH-P} = 16.8$ Hz $\text{JH-P}' = 9.7$ Hz); 2.1-3.0 (m, 4H), 7-8 (m, 25H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.32 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm):

25.44 (d, CH_2 , $\text{JC-P} = 10.1$ Hz); 41.47 (d, CH_2 , $\text{JC-H} = 39.3$ Hz); 126-136 (m, Car).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm):

complex *cis*: 24.47 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JPPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt} = 3097.9$ Hz, PPh_3 , $\text{JPPh}_3\text{-PPh}_2\text{R} = 10.1$ Hz); 64.22 (d, , amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JPPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt} = 1945.9$ Hz, PPh_2 , $\text{JPPh}_2\text{R-PPh}_3 = 10.1$ Hz).

Complex *trans*: ≈ 33 (a, d, $\text{JP-P} = 392.8$ Hz); ≈ 67 (a, d, $\text{JP-P} = 392.8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm):

complex *cis*: 24.53 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JPPh}_3\text{-}^{195}\text{Pt} = 3100.1$ Hz, PPh_3 , $\text{JPPh}_3\text{-PPh}_2\text{R} = 10.3$ Hz); 64.12 (d, , amb satèl·lits de ^{195}Pt : $\text{JPPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt} = 1964.9$ Hz, PPh_2 , $\text{JPPh}_2\text{R-PPh}_3 = 10.3$ Hz).

Complex *trans*: 33.03 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}} = 2953.9 \text{ Hz}$, PPh_3 , $J_{\text{PPh}_3-\text{PPh}_2\text{R}} = 392.8 \text{ Hz}$); 66.71 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_2-^{195}\text{Pt}} = 2901.6 \text{ Hz}$, PPh_2 , $J_{\text{PPh}_2\text{R}-\text{PPh}_3} = 392.8 \text{ Hz}$).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 54.62; H, 4.29; S, 4.56.

% Trobat. C, 53.76; H, 4.26; S, 4.81

Preparació del $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (2)

Es dissolen en un baló schlenk de fons rodó 350 mg (0.28 mmols) de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ en 10 ml de CH_2Cl_2 . A aquesta solució s'hi addicionen 73 mg (0.28 mmols) de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Es deixa en agitació durant uns minuts, s'evapora fins 1-2 ml i s'afegeixen 2-3 ml d'èter. Es forma un precipitat blanc que es filtra, es renta amb 1-2 ml d'èter i s'asseca sota nitrogen i al buit. S'obtenen 143 mg (72 %) de **2**. És un sòlid microcristal·lí de color blanc que és soluble en CH_2Cl_2 , poc en cloroform i insoluble en èter i hexà. Es caracteritza per AE, IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3048 (mi), 2901 (mi), 2054 (in), 2078 (in), 1434 (in), 1099 (in), 692 (in), 519 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm):

Isòmer majoritari: -8.66 (a, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 925 \text{ Hz}$, 1H); 1-3 (m, 6H), 7-8 (m, 25H).

Isòmer minoritari: -8.95 (a, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 945 \text{ Hz}$, 1H); 1-3 (m, 6H), 7-8 (m, 25H).

^1H RMN (300.00 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm):

Isòmer majoritari: -8.58 (dd, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 930 \text{ Hz}$, 1H, $J_{\text{H}-\text{P}} = 15.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}-\text{P}'} = 10.8 \text{ Hz}$); 1.2-2.8 (m, 6H), 7-8 (m, 25H).

Isòmer minoritari: -8.90 (dd, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 950 \text{ Hz}$, 1H, $J_{\text{H}-\text{P}} = 14.8 \text{ Hz}$; $J_{\text{H}-\text{P}'} = 11.0 \text{ Hz}$); 1.2-2.8 (m, 6H), 7-8 (m, 25H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.4 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm):

Isòmer majoritari: 7.63 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{P-}^{195}\text{Pt}} = 2396 \text{ Hz}$, PPh_3 , $J_{\text{PPh}_3\text{-PPh}_2\text{R}} = 388.2 \text{ Hz}$); 33.18 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{P-}^{195}\text{Pt}} = 2884 \text{ Hz}$, PPh_2 , $J_{\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3} = 388.2 \text{ Hz}$).

Isòmer minoritari: 7.09 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{P-}^{195}\text{Pt}} = 2870 \text{ Hz}$, PPh_3 , $J_{\text{PPh}_3\text{-PPh}_2\text{R}} = 390.2 \text{ Hz}$); 33.59 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_2\text{-}^{195}\text{Pt}} = 2796 \text{ Hz}$, PPh_2 , $J_{\text{PPh}_2\text{R-PPh}_3} = 390.2 \text{ Hz}$).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 55.22; H, 4.51; S, 4.53.

% Trobat. C. 50.59; H. 4.16; S.5.3

Preparació del $[\text{Pt}(\text{H})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (3)

Es disposen 300 mg (0.24 mmols) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ en un baló Schlenk de fons rodó i es dissolen amb 9 ml de CH_2Cl_2 . A part, en un altre baló Schlenk de fons rodó s'hi disposen 18 mg (0.24 mmols) de cisteamina seca (**L6**) i es dissolen amb 5 ml de metanol desgasat. S'afegeix aquesta segona dissolució sobre la primera que inicialment és de color groc. Quan la reacció té lloc, el color desapareix fins esdevenir incolora. En aquest moment s'evapora dissolvent fins 1-2 ml i s'afegeix una quantitat semblant d'èter etílic. Sovint cal repetir aquesta operació un o dos cops més, el que dóna lloc a la formació d'un precipitat. Aquest sòlid es filtra, es renta amb una petita quantitat d'èter i s'asseca amb corrent de nitrogen i al buit. S'obtenen 93 mg (72 %) de **3**. És un precipitat microcristal·lí de color blanc força soluble en diclorometà però insoluble en cloroform, èter, hexà, benzè, metanol i etanol. Es pot guardar sota nitrogen i a -24°C durant força temps. És sensible a l'aire i a la temperatura. Es caracteritza per AE, IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3310 (mi), 3183 (mi), 3073 (mi), 2957 (mi), 2911 (mi), 2172 (in), 1430 (in), 1095 (in), 698 (in), 509 (in).

^1H RMN (400.00 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$), d (ppm): -16.49 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H-}^{195}\text{Pt}} = 1111.9 \text{ Hz}$, 1H, $J_{\text{H-PPh}_3} = 20.9 \text{ Hz}$); 2.6 (m, 4H); 7-8 (m, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.60 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$), d (ppm): 30.85 (s, CH_2); 50.60 (d, CH_2 ; $J_{\text{C-PPh}_3} = 6.0$); 128-135 (m, Car).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.95 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$), d (ppm): 24.38 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}} = 3263.0$ Hz).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 44.94; H, 4.15; S, 5.99; N, 2.62.

% Trobat. C, 44.41; H, 4.04; S, 5.66; N, 2.43.

S'ha preparat el complex deuterat, $[\text{Pt}(\text{D})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{ND}_2)(\text{PPh}_3)]$ de manera anàloga. En un baló Schlenk es dissolen 0.16 mmols (13 mg) de cisteamina seca en 2 ml de metanol deuterat- d_1 (CH_3OD). La solució s'evapora a sequedat i es repeteix el bescanvi hidrogen-deuteri. El lligand deuterat $\text{DSCH}_2\text{CH}_2\text{ND}_2$ obtingut d'aquesta forma s'afegeix a 0.16 mmols (200 mg) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ dissolts en 6 ml de CH_2Cl_2 . Es deixa en agitació durant uns minuts, s'evapora fins 1-2 ml i s'afegeixen 2-3 ml d'èter. Es forma un precipitat blanc que es filtra, es renta amb 1-2 ml d'èter i s'asseca sota nitrogen i al buit. Es recullen 61 mg (71%) d'un sòlid blanc microcristal·lí que es caracteritza per IR.

IR (pastilla de KBr): 3068 (mi), 3059 (mi), 2958 (mi), 2939 (mi), 2909 (mi), 2458 (de), 2361 (de), 2289 (mi), 2174 (de), 1562 (mi), 1435 (in), 1095 (in), 695 (in), 503 (in).

Preparació del $[\text{Pt}(\text{H})(\text{L})-(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (4)

Es dissolen 150 mg (0.12 mmol) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ en 7 ml de CH_2Cl_2 i s'hi afegeixen 31 mg (0.18 mmol) de $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{NH}_2$ (**L9**) dissolts en 1.5 ml de toluè. La solució es deixa reaccionar durant 30 minuts i es concentra fins 1 ml. El producte desitjat precipita en afegir èter etílic. El sòlid es filtra, es renta amb una petita quantitat d'èter i s'asseca sota nitrogen i al buit. S'obtenen 52 mg (73%) de **4**. És un sòlid microcristal·lí que és soluble en diclorometà, poc soluble en cloroform, molt poc en èter i insoluble en hexà. Es pot guardar alguns mesos sota nitrogen i a -24°C . És sensible a l'aire i a la temperatura. Es caracteritza per AE, IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3325 (mi), 3280 (mi), 3053 (mi), 3006 (mi), 2949 (mi), 2927 (mi) 2182

(in), 1731 (in), 1435 (in), 1097 (in), 695 (in), 511 (in).

^1H RMN (200.13 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): -17.17 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 1184.2$ Hz, 1H, $J_{\text{H}-\text{PPh}_3} = 21.1$ Hz); 1.6, 2.6 (a, 2H), 2.95, 3.53 (m, 3H), 3.68 (s, 3H); 7-8 (m, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.32 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): 33.73 (s, CH_2); 53.34 (d, CH_3); 63.54 (d, CH; $J_{\text{C}-\text{PPh}_3} = 6.8$ Hz); 128-137 (m, Car); 172.82 (s, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): 24.34 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}} = 3286.5$ Hz).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 44.59; H, 4.08; S, 5.41; N, 2.36.

% Trobat. C, 45.02; H, 4.32; S, 5.02; N, 2.13.

Poder rotatori:

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} [\text{Pt}(\text{H})(\text{L})-(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)] = -57.52^\circ$

Preparació del $[\text{Pt}(\text{H})(\text{L})-(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (5)

A una solució que conté 200 mg de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.16 mmols) en 9 ml de CH_2Cl_2 s'hi afegeixen 32 mg de $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{NH}_2$ (0.24 mmols) dissolts en 1.5 ml de toluè (**L10**). La solució es concentra fins aproximadament 1 ml i s'afegeix un volum similar d'èter, el que provoca la cristal·lització del producte desitjat. El sòlid obtingut es filtra, es renta amb una petita quantitat d'èter i s'asseca sota corrent de nitrogen i al buit. Es recullen 66 mg (70 %) de **5**. És un sòlid microcristal·lí de color blanc que és soluble en diclorometà, poc soluble en cloroform, molt poc en èter i insoluble en hexà. Es pot guardar alguns mesos sota nitrogen i a -24°C . És sensible a l'aire i a la temperatura. Es caracteritza per IR, RMN i AE.

IR (pastilla de KBr): 3326 (m), 3275 (m), 3055 (m), 3004 (m), 2983 (m), 2923 (m) 2183 (in), 1723 (in), 1435 (in), 1096 (in), 694 (in), 509 (in).

^1H RMN (200.13 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): -17.13 (d, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 1180.6$ Hz, 1H, $J_{\text{H}-\text{PPh}_3} = 21.1$ Hz); 1.21 (t, 3H, $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7.1$ Hz); 1.6, 2.62 (a, 2H), 3.0,

3.53 (m, 3H), 4.12 (q, 2H); 7-8 (m, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.32 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): 33.84 (s, CH_2 , $J_{\text{CH}_2-\text{PPh}_3} = 3.5$ Hz); 14.53 (s, CH_3); 62.59 (s, CH_2O); 63.71 (d, CH; $J_{\text{CH}-\text{PPh}_3} = 6.9$ Hz); 127-136 (m, Car); 172.26 (s, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): 24.34 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt ; $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}} = 3284.5\text{Hz}$).

^{195}Pt RMN (85.68 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): -4640 (dd, $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} \approx 1180$ Hz; $J_{^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}} \approx 3285\text{Hz}$).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 45.54; H, 4.29; N, 2.31.

% Trobat. C, 45.37; H, 4.36; N, 2.28.

Poder rotatori:

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ $[\text{Pt}(\text{H})(\text{L})-(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)] = 64.96^\circ$

Preparació del $[\text{Pt}(\text{H})\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**6**)

En un baló schlenk i sota atmosfera inert es dissolen 300 mg de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.24 mmols) en 10 ml de CH_2Cl_2 i s'afegeixen 40 mg (34 μl) d'aminotiofenol (**L8**) (0.32 mmols). La mescla de reacció es deixa en agitació durant 1 hora. S'evapora a sequedat i el xarop obtingut es renta dos cops amb 1 ml d'hexà. S'asseca al buit i es redissol amb 2 ml de CH_2Cl_2 , s'hi afegeixen 2 ml d'hexà i es deixa precipitar. El sòlid obtingut es filtra, es renta amb hexà i s'asseca amb corrent de nitrogen i al buit. S'obtenen 121 mg (60 %) de **6**, que és sòlid polsós blanc amb un lleuger to groc, molt soluble en CH_2Cl_2 , força en èter i insoluble en hexà. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3340 (de), 3315 (de), 3053 (mi), 2115 (in), 1434 (in), 1096 (in), 693 (in), 520 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm): -10.10 (a, amb satèl·lits de ^{195}Pt ; $J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 960.1$ Hz, 1H); 7-8 (m, 24H).

^1H RMN (300.00 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm): -10.10 (t, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{H-}^{195}\text{Pt}}$ = 955.1 Hz, $J_{\text{H-PPh}_3}$ = 27.4 Hz 1H); 7-8 (m, 24H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298K), d (ppm): 31.96 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}}$ = 3018.5 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.40 MHz, CD_2Cl_2 , 213K), d (ppm): 32.32 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_3-^{195}\text{Pt}}$ = 3002.5 Hz).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 59.71; H, 4.41; S, 3.79; N, 1.66.

% Trobat. C, 59.27; H, 4.51; S, 3.28; N, 1.65.

Reacció entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ i N,N-dimetilcisteamina.

En un baló schlenk i sota atmosfera inert es dissolen 300 mg de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.24 mmols) en 10 ml de CH_2Cl_2 . A part, en un altre baló Schlenk de fons rodó s'hi disposen 25 mg (0.24 mmols) de N,N-dimetilcisteamina (**L7**) i es dissolen amb 5 ml de metanol desgasat. S'afegeix aquesta segona dissolució sobre la primera i la mescla de reacció es deixa en agitació durant 30 minuts. S'evapora fins un volum de 1-2 ml i s'afegeixen 2-3 ml d'èter. El sòlid obtingut es filtra, es renta amb hexà i s'asseca amb corrent de nitrogen i al buit. Aquesta operació permet recuperar el producte de partida, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$. En aquesta reacció s'han assajat diferents excessos de lligand (1.5:1, 2:1), obtenint-se en tots els casos resultats similars.

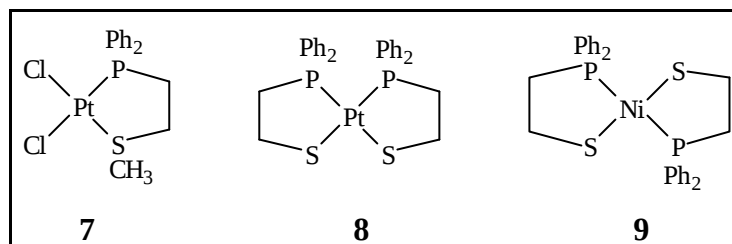
Reacció entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ i l'èster metàl·lic de la D-penicilamina.

En un baló schlenk i sota atmosfera inert es dissolen 300 mg (0.24 mmol) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ en 10 ml de CH_2Cl_2 i s'hi afegeixen 39 mg (0.24 mmol) de l'èster metàl·lic de la D-penicilamina (**L9**) dissolts en 1.5 ml de toluè. La solució es deixa reaccionar durant 30 minuts i es concentra fins 1-2 ml. Es provoca la precipitació amb l'addició d'èter etílic. El sòlid es filtra, es renta amb una petita quantitat d'èter i s'asseca sota nitrogen i al buit. Aquesta operació permet recuperar el

producte de partida, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$. En aquesta reacció s'han assajat diferents excessos de lligand (1.5:1, 2:1), obtenint-se en tots els casos resultats similars.

6.2.3.2 Altres complexos

S'ha sintetitzat el complex $[\text{PtCl}_2(\text{L2})]$ amb el lligand neutre i els complexos del tipus $\text{M}(\text{L1})_2$.



Preparació del $[\text{PtCl}_2\{\text{S}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}(\text{PPh}_3)]$ (7) ¹⁰

Es dissolen sota atmosfera inert i en un baló schlenk de fons rodó 89 mg (0.24 mmols) de $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ en 10 ml de CH_2Cl_2 . A aquesta solució s'hi addicionen 79 mg (0.24 mmols) de $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**L2**). Es deixa en agitació durant uns minuts, s'evapora fins 1-2 ml, s'afegeix una quantitat semblant d'èter fins que s'observa un precipitat groc. Es filtra, es renta amb 1-2 ml d'èter i s'asseca sota corrent de nitrogen i al buit. S'obtenen 111 mg (78 %) d'un sòlid microcristal·lí de color groc que és força soluble en CH_2Cl_2 i en cloroform i insoluble en èter i hexà. Es caracteritza per IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3049 (m), 3005 (de), 2969 (m), 2909 (m), 1435 (in), 1103 (in), 746 (in), 692 (in), 537 (in).

^1H RMN (200.13 MHz, CDCl_3), d (ppm): 2.86 (s, 3H); 3.0 (m, 4H); 7-8 (m, 10H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.01 MHz, CDCl_3), d (ppm): 40.00 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_2-^{195}\text{Pt}} = 3676.5$ Hz).

Preparació del $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (8)

a) A partir de $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$

Es dissolen 24.7 mg de $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ (0.06 mmols) en 3 ml d'aigua i s'hi afegeixen 30 mg

(0.12 mmols) de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ dissolts en metanol. Es deixa la mescla de reacció en agitació durant 30 minuts i s'evapora el dissolvent fins 0.5 ml. S'afegeix 1 ml d'èter, el que provoca la precipitació del producte. El sòlid obtingut es filtra, es renta amb dues porcions de 0.5 ml d'èter i s'asseca sota corrent de nitrogen. S'obtenen 24 mg (rendiment: 92 %) de **8**. És un sòlid cristal·lí de color groc intens, insoluble en hexà, cloroform, toluè, èter, etanol, metanol i poc soluble en diclorometà. Es caracteritza per AE, IR i per RMN.

IR (pastilla de KBr): 3044 (de), 2917 (de), 2952 (de), 2847 (de), 1433 (in), 1103 (in), 695 (in), 526 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CDCl_3), d (ppm): 2.52 (m, 4H; al); 7-8 (m, 10H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.40 MHz, CD_2Cl_2), d (ppm): 61.70 (s, amb satèl·lits de ^{195}Pt : $J_{\text{PPh}_2-^{195}\text{Pt}} = 2810.9$ Hz).

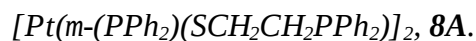
Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 49.06; H, 4.12; S, 9.35.

% Trobat. C, 49.29; H, 4.30; S, 9.65.

b) A partir de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$

En un baló Schlenk es dissolen 285 mg (0.22 mmols) d'aquest reactiu de platí en 8 ml de diclorometà. A aquesta solució s'hi afegeixen 1.12 mg (0.44 mmols) del lligand **L1** i es deixa la reacció en agitació durant 30 minuts. S'hi afegeix 1 ml d'hexà i es deixa en repòs fins que precipita un sòlid que es filtra, es renta amb hexà i s'asseca amb corrent de nitrogen i després al buit. S'obtenen 105 mg (70 %) de **8**. És un sòlid cristal·lí de color groc.

Dades cristal·logràfiques**Taula 6.1:** Dades cristal·logràfiques i d'afinament de l'estructura del complex

Fórmula química	C ₅₂ H ₄₈ P ₄ Pt ₂ S ₂
Forma/tamany(mín)/color	Agulles/0.07x0.04x0.04/grogues
Pes molecular	1251.08
Z	4
Grup espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	9.572 (10)
b (Å)	21.437 (9)
c (Å)	23.716 (9)
α (°)	90.00
β (°)	93.16 (6)
γ (°)	90.00
V(Å ³)	4859.0 (6)
Radiació (λ, Å)	MoKα-grafit, 0.71069
μ (cm ⁻¹)	6.004
d calc (g/ml)	1.710
F (000)	2432
2θ limit (°)	47.4
Núm. de reflexions totals	8521
Núm. de reflexions utilitzades	3389 (criteri F>2σ I)
Núm de paràmetres	440
R	0.0753
R _w	0.1521

Taula 6.2: Coordenades atòmiques del complex **8A**.

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Pt1	0.27448(7)	0.15422(3)	0.12946(3)
Pt2	0.18449(7)	0.20816(3)	0.26756(3)
P1	0.3675(4)	0.0707(2)	0.0846(2)
P2	0.3042(4)	0.1300(2)	0.2243(2)
P3	0.2206(6)	0.1834(3)	0.3612(2)
P4	0.1668(4)	0.2368(2)	0.1729(2)
S1	0.2411(6)	0.1950(2)	0.0389(2)
S2	0.0523(6)	0.2906(2)	0.2984(2)
C1	0.4432(17)	0.1024(8)	0.0206(7)
H1A	0.5270(17)	0.1264(8)	0.0304(7)
H1B	0.4666(17)	0.0690(8)	-0.0049(7)
C2	0.3290(19)	0.1438(9)	-0.0062(8)
H2A	0.2594(19)	0.1171(9)	-0.0251(8)
H2B	0.3701(19)	0.1689(9)	-0.0350(8)

C3	0.0798(27)	0.2948(10)	0.3740(10)
H3A	0.1636(27)	0.3189(10)	0.3836(10)
H3B	0.0012(27)	0.3158(10)	0.3898(10)
C4	0.0954(21)	0.2287(10)	0.3995(8)
H4A	0.0053(21)	0.2078(10)	0.3973(8)
H4B	0.1271(21)	0.2316(10)	0.4389(8)
C11	0.5115(9)	0.0234(4)	0.1161(5)
C12	0.5004(10)	-0.0410(5)	0.1202(5)
H12	0.4195(13)	-0.0611(6)	0.1062(7)
C13	0.6101(13)	-0.0755(4)	0.1451(5)
H13	0.6026(19)	-0.1187(4)	0.1478(8)
C14	0.7309(11)	-0.0456(5)	0.1660(5)
H14	0.8043(14)	-0.0687(7)	0.1827(7)
C15	0.7421(9)	0.0189(6)	0.1619(5)
H15	0.8229(11)	0.0389(8)	0.1758(7)
C16	0.6324(11)	0.0534(4)	0.1369(5)
H16	0.6398(16)	0.0965(4)	0.1342(7)
C21	0.2373(11)	0.0136(5)	0.0590(6)
C22	0.2444(12)	-0.0145(6)	0.0064(5)
H22	0.3104(17)	-0.0011(8)	-0.0183(7)
C23	0.1530(15)	-0.0626(6)	-0.0092(5)
H23	0.1577(22)	-0.0814(8)	-0.0444(6)
C24	0.0544(13)	-0.0826(5)	0.0277(7)
H24	-0.0068(17)	-0.1148(6)	0.0172(9)
C25	0.0473(12)	-0.0545(6)	0.0803(6)
H25	-0.0187(16)	-0.0679(8)	0.1050(8)
C26	0.1387(13)	-0.0064(5)	0.0959(4)
H26	0.1339(19)	0.0124(8)	0.1311(5)
C31	0.4912(9)	0.1324(6)	0.2492(5)
C32	0.5709(12)	0.1795(6)	0.2267(5)
H32	0.5313(18)	0.2058(7)	0.1990(6)
C33	0.7100(12)	0.1872(6)	0.2454(6)
H33	0.7634(17)	0.2187(8)	0.2304(8)
C34	0.7693(9)	0.1479(8)	0.2868(6)
H34	0.8624(10)	0.1530(11)	0.2993(8)
C35	0.6896(14)	0.1008(7)	0.3093(5)
H35	0.7292(20)	0.0745(9)	0.3369(7)
C36	0.5505(14)	0.0931(5)	0.2905(5)
H36	0.4971(19)	0.0616(7)	0.3056(7)
C41	0.2452(13)	0.0517(5)	0.2399(6)
C42	0.1050(13)	0.0474(6)	0.2518(5)
H42	0.0529(18)	0.0835(8)	0.2565(8)
C43	0.0426(13)	-0.0107(8)	0.2566(6)
H43	-0.0512(14)	-0.0136(12)	0.2645(9)
C44	0.1205(21)	-0.0646(6)	0.2495(6)
H44	0.0788(28)	-0.1035(7)	0.2527(9)
C45	0.2607(20)	-0.0603(5)	0.2376(6)
H45	0.3129(27)	-0.0964(7)	0.2328(9)
C46	0.3231(12)	-0.0022(7)	0.2328(6)
H46	0.4169(13)	0.0007(11)	.2248(9)
C51	0.3941(13)	0.2108(8)	0.3893(7)
C52	0.4817(18)	0.2444(8)	0.3557(6)
H52	0.4544(25)	0.2526(11)	0.3182(6)
C53	0.6101(17)	0.2658(9)	0.3781(8)
H53	0.6688(23)	0.2883(12)	0.3556(10)

C54	0.6509(14)	0.2535(10)	0.4342(8)
H54	0.7368(17)	0.2678(13)	0.4492(11)
C55	0.5633(18)	0.2199(10)	0.4678(6)
H55	0.5906(25)	0.2117(14)	0.5053(6)
C56	0.4349(16)	0.1985(8)	0.4454(7)
H56	0.3762(22)	0.1761(12)	0.4679(10)
C61	0.2006(27)	0.1044(7)	0.3894(7)
C62	0.0666(22)	0.0814(11)	0.3955(9)
H62	-0.0108(27)	0.1066(15)	0.3872(13)
C63	0.0483(24)	0.0205(12)	0.4139(10)
H63	-0.0414(27)	0.0051(17)	0.4180(15)
C64	0.1640(33)	-0.0173(8)	0.4263(10)
H64	0.1517(45)	-0.0580(9)	0.4386(14)
C65	0.2980(27)	0.0058(10)	0.4202(10)
H65	0.3754(33)	-0.0194(14)	0.4285(15)
C66	0.3163(21)	0.0667(11)	0.4017(9)
H66	0.4060(23)	0.0821(16)	0.3977(13)
C71	-0.0135(10)	0.2517(6)	0.1455(5)
C72	-0.0841(14)	0.3062(5)	0.1580(6)
H72	-0.0383(20)	0.3375(7)	0.1789(8)
C73	-0.2232(14)	0.3139(6)	0.1393(6)
H73	-0.2705(20)	0.3504(8)	0.1477(9)
C74	-0.2918(10)	0.2671(8)	0.1081(6)
H74	-0.3848(11)	0.2723(11)	0.0956(9)
C75	-0.2212(13)	0.2126(7)	0.0956(6)
H75	-0.2670(19)	0.1813(9)	0.0747(8)
C76	-0.0821(13)	0.2049(5)	0.1143(5)
H76	-0.0349(18)	0.1685(6)	0.1059(8)
C81	0.2455(15)	0.3127(5)	0.1581(7)
C82	0.3199(17)	0.3442(8)	0.2013(6)
H82	0.3257(27)	0.3277(11)	0.2376(6)
C83	0.3858(16)	0.4003(8)	0.1902(8)
H83	0.4356(24)	0.4213(11)	0.2191(10)
C84	0.3771(18)	0.4250(6)	0.1359(9)
H84	0.4212(25)	0.4625(7)	0.1285(12)
C85	0.3027(23)	0.3935(7)	0.0927(6)
H85	0.2969(33)	0.4100(10)	0.0564(7)
C86	0.2369(19)	0.3374(6)	0.1038(6)
H86	0.1871(28)	0.3163(9)	0.0749(7)

Taula 6.3: Paràmetres de desplaçament tèrmic. El factor de temperatura té la forma $\exp(-T)$, on $T = 8p^2 U(\sin q/l)^2$ per àtoms isotròpics i $T = 2p^2 S_{ij}(h_i h_j U_{ij}) a_i^* a_j^*$ per àtoms anisotròpics. a_i^* són les longituds axials recíproques i h_i són els índexs de reflexió.

Àtom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt1	0.0518(4)	0.0459(4)	0.0649(5)	-0.0045(4)	-0.0155(3)	0.0004(3)
Pt2	0.0520(4)	0.0490(4)	0.0732(5)	-0.0087(4)	-0.0153(3)	0.0024(4)
S1	0.103(4)	0.070(3)	0.070(4)	0.003(3)	0.002(3)	0.016(3)
S2	0.097(4)	0.065(3)	0.095(4)	-0.018(3)	-0.008(3)	0.026(3)
P1	0.052(3)	0.066(3)	0.067(3)	-0.004(3)	-0.010(2)	0.005(2)
P2	0.046(2)	0.049(2)	0.056(3)	-0.006(2)	-0.008(2)	0.000(2)
P3	0.100(4)	0.080(4)	0.060(4)	-0.002(3)	-0.010(3)	0.018(3)
P4	0.054(3)	0.048(3)	0.065(3)	-0.012(2)	-0.015(2)	0.000(2)
C1	0.062(11)	0.070(12)	0.063(12)	-0.004(10)	-0.020(9)	-0.004(10)
C2	0.077(13)	0.066(13)	0.107(16)	0.011(12)	0.014(12)	0.014(11)
C3	0.14(2)	0.061(14)	0.16(3)	-0.017(16)	0.022(18)	0.022(15)
C4	0.095(15)	0.096(17)	0.084(15)	-0.022(13)	-0.013(12)	-0.027(13)
C11	0.057(10)	0.061(11)	0.062(12)	-0.007(9)	0.005(9)	-0.005(9)
C12	0.078(12)	0.055(11)	0.080(13)	-0.016(10)	-0.034(10)	0.035(10)
C13	0.095(15)	0.051(12)	0.123(19)	0.001(12)	-0.028(14)	0.010(11)
C14	0.094(16)	0.071(14)	0.109(17)	-0.002(12)	-0.014(13)	0.066(13)
C15	0.054(11)	0.099(16)	0.081(14)	-0.007(12)	-0.008(10)	0.046(11)
C16	0.062(11)	0.041(10)	0.095(14)	-0.018(10)	-0.015(10)	-0.004(9)
C21	0.074(12)	0.041(10)	0.085(14)	-0.011(10)	-0.018(11)	-0.004(9)
C22	0.087(14)	0.029(10)	0.14(2)	-0.020(11)	-0.014(14)	0.020(10)
C23	0.103(17)	0.075(15)	0.12(2)	-0.042(14)	-0.010(15)	-0.004(13)
C24	0.077(14)	0.046(11)	0.121(19)	0.033(12)	-0.014(13)	-0.005(10)
C25	0.090(15)	0.074(14)	0.118(19)	-0.023(13)	-0.008(13)	-0.034(12)
C26	0.067(12)	0.067(12)	0.052(11)	-0.002(9)	-0.003(10)	-0.002(10)
C31	0.051(10)	0.086(13)	0.031(9)	-0.025(9)	0.005(8)	-0.005(9)
C32	0.029(9)	0.104(15)	0.086(14)	0.009(12)	-0.016(9)	0.002(9)
C33	0.064(13)	0.095(16)	0.110(18)	0.005(13)	0.011(13)	-0.001(11)
C34	0.058(13)	0.13(2)	0.12(2)	-0.004(17)	0.015(13)	-0.007(15)
C35	0.075(15)	0.111(19)	0.15(2)	-0.024(17)	-0.025(16)	0.021(14)
C36	0.081(14)	0.100(15)	0.043(11)	0.015(11)	0.005(10)	0.015(12)
C41	0.044(10)	0.045(10)	0.135(18)	-0.016(10)	-0.047(11)	-0.010(8)
C42	0.130(19)	0.060(13)	0.090(15)	0.011(11)	-0.070(14)	-0.043(13)
C43	0.13(2)	0.12(2)	0.079(16)	-0.010(16)	-0.012(14)	-0.059(18)
C44	0.25(4)	0.082(19)	0.12(2)	0.010(17)	-0.04(3)	-0.10(2)
C45	0.19(3)	0.060(15)	0.13(2)	0.025(15)	-0.02(2)	-0.015(17)
C51	0.085(16)	0.110(19)	0.108(19)	-0.064(16)	-0.046(14)	0.044(14)
C52	0.101(18)	0.089(17)	0.14(2)	-0.027(16)	-0.061(17)	0.002(14)
C53	0.100(19)	0.18(3)	0.16(3)	-0.07(2)	-0.047(18)	0.005(19)
C54	0.09(2)	0.35(6)	0.16(3)	-0.06(3)	-0.09(2)	0.00(3)
C55	0.078(19)	0.24(4)	0.24(4)	-0.09(3)	-0.10(2)	0.03(2)
C56	0.075(16)	0.24(4)	0.14(2)	-0.02(2)	-0.031(16)	0.043(19)
C61	0.18(3)	0.12(2)	0.077(18)	-0.021(16)	-0.012(19)	0.00(2)
C62	0.30(5)	0.11(3)	0.19(3)	0.06(2)	-0.09(3)	-0.03(3)
C63	0.49(8)	0.12(3)	0.18(4)	0.08(3)	-0.05(4)	-0.14(4)

C64	0.51(9)	0.14(3)	0.18(4)	0.12(3)	0.05(5)	-0.01(5)
C65	0.51(8)	0.12(3)	0.26(5)	0.11(3)	0.26(6)	0.09(4)
C66	0.38(5)	0.10(2)	0.16(3)	0.07(2)	0.17(3)	0.14(3)
C71	0.083(13)	0.060(12)	0.070(13)	-0.026(10)	-0.011(10)	-0.006(10)
C72	0.097(16)	0.069(14)	0.093(15)	-0.020(11)	-0.025(13)	0.018(12)
C73	0.079(15)	0.129(19)	0.101(18)	0.019(15)	-0.012(13)	0.067(14)
C74	0.089(17)	0.15(2)	0.14(2)	-0.021(19)	-0.069(16)	0.006(17)
C75	0.089(16)	0.098(17)	0.14(2)	-0.008(16)	-0.065(15)	-0.011(15)
C76	0.058(12)	0.086(14)	0.113(17)	0.012(13)	-0.015(12)	-0.005(11)
C81	0.074(13)	0.040(11)	0.14(2)	0.015(12)	-0.015(13)	-0.014(9)
C82	0.13(2)	0.105(19)	0.14(2)	-0.028(17)	-0.019(17)	-0.060(17)
C83	0.13(2)	0.16(3)	0.13(3)	-0.05(2)	0.001(19)	-0.07(2)
C84	0.18(3)	0.12(2)	0.10(2)	-0.020(19)	0.07(2)	-0.04(2)
C85	0.43(6)	0.052(17)	0.24(4)	-0.03(2)	0.12(4)	-0.07(3)
C86	0.30(4)	0.035(12)	0.088(17)	0.014(12)	0.00(2)	-0.058(17)

Taula 6.4: Distàncies interatòmiques del complex 8A.

Àtoms	Distància	Àtoms	Distància	Àtoms	Distància	Àtoms	Distància
Pt1-S1	2.325(5)	C21-C22	1.390(18)	C65-C66	1.39(3)	C24-H24	0.930(19)
Pt1-P1	2.288(5)	C21-C26	1.390(17)	C71-C72	1.390(17)	C25-H25	0.93(2)
Pt1-P2	2.311(5)	C22-C23	1.389(18)	C71-C76	1.390(17)	C26-H26	0.930(16)
Pt1-P4	2.318(5)	C23-C24	1.390(19)	C72-C73	1.390(19)	C32-H32	0.930(19)
Pt2-S2	2.315(5)	C24-C25	1.39(2)	C73-C74	1.39(2)	C33-H33	0.93(2)
Pt2-P2	2.303(5)	C25-C26	1.389(17)	C74-C75	1.39(2)	C34-H34	0.930(15)
Pt2-P3	2.291(5)	C31-C32	1.390(17)	C75-C76	1.390(18)	C35-H35	0.93(2)
Pt2-P4	2.325(5)	C31-C36	1.389(17)	C81-C82	1.39(2)	C36-H36	0.93(2)
S1-C2	1.78(2)	C32-C33	1.390(17)	C81-C86	1.39(2)	C42-H42	0.93(2)
S2-C3	1.80(2)	C33-C34	1.39(2)	C82-C83	1.39(2)	C43-H43	0.929(19)
P1-C1	1.847(17)	C34-C35	1.39(2)	C83-C84	1.39(3)	C44-H44	0.93(2)
P1-C11	1.836(10)	C35-C36	1.390(19)	C84-C85	1.39(2)	C45-H45	0.93(2)
P1-C21	1.827(12)	C41-C42	1.390(18)	C85-C86	1.39(2)	C46-H53	0.93(3)
P2-C31	1.854(10)	C41-C46	1.390(18)	C2-H2A	0.97(3)	C54-H54	0.93(2)
P2-C41	1.816(12)	C42-C43	1.39(2)	C2-H2B	0.97(3)	C55-H55	0.93(2)
P3-C4	1.83(2)	C43-C44	1.39(2)	C3-H3A	0.97(4)	C56-H56	0.93(3)
P3-C51	1.851(15)	C44-C45	1.39(3)	C3-H3B	0.97(4)	C62-H62	0.93(4)
P3-C61	1.834(17)	C45-C46	1.387(19)	C4-H4A	0.97(3)	C63-H63	0.92(4)
P4-C71	1.838(11)	C51-C52	1.39(2)	C4-H4B	0.97(3)	C64-H64	0.93(3)
P4-C81	1.835(13)	C51-C56	1.39(2)	C12-H12	0.931(17)	C65-H65	0.93(4)
C1-C2	1.52(3)	C52-C53	1.39(2)	C13-H13	0.931(12)	C66-H66	0.93(3)
C3-C4	1.54(3)	C53-C54	1.39(3)	C14-H14	0.930(18)	C72-H72	0.93(2)
C11-C12	1.388(14)	C54-C55	1.39(3)	C15-H15	0.929(17)	C73-H73	0.93(2)
C11-C16	1.390(14)	C55-C56	1.39(2)	C16-H16	0.929(12)	C74-H74	0.929(16)
C12-C13	1.389(15)	C61-C62	1.39(3)	C22-H22	0.93(2)	C75-H75	0.93(2)
C13-C14	1.389(16)	C61-C66	1.38(3)	C76-H76	0.929(18)	C84-H84	0.93(2)
C14-C15	1.391(17)	C62-C63	1.39(3)	C82-H82	0.93(2)	C85-H85	0.93(2)
C15-C16	1.390(15)	C63-C64	1.39(3)	C83-H83	0.93(3)	C86-H86	0.93(3)
C64-C65	1.39(4)	C23-H23	0.931(19)				

Taula 6.5: Angles d'enllaç en graus per l'estructura del complex **8A**.

Àtoms	Angle	Àtoms	Angle	Àtoms	Angle	Àtoms	Angle
S1-Pt1-P1	84.37(18)	Pt2-P3-C61	123.7(6)	C54 -C55-C56	120.1(14)	C2-C1-H1A	110.9(18)
S1-Pt1-P2	170.81(17)	C4-P3-C51	104.7(8)	C51-C56-C55	119.9(14)	C2-C1-H1B	110.8(18)
S1-Pt1-P4	94.68(18)	C4-P3-C61	103.1(10)	P3-C61-C62	118.6(18)	H1A-C1-H1B	109(2)
P1-Pt1-P2	104.28(17)	C51-P3-C61	105.6(10)	P3-C61-C66	121.3(19)	S1-C2-H2A	107.9(18)
P1-Pt1-P4	176.50(16)	Pt1-P4-Pt2	102.53(18)	S1-C2-H2B	107.8(18)	C23-C24-H24	120(2)
P2-Pt1-P4	76.87(17)	Pt1-P4-C71	114.0(4)	C1-C2-H2A	108(2)	C25-C24-H24	120.0(19)
S2-Pt2-P2	171.94(18)	Pt1-P4-C81	113.3(5)	C1-C2-H2B	108.0(19)	C24-C25-H25	120.0(17)
S2-Pt2-P3	85.8(2)	Pt2-P4-C71	113.8(4)	H2A-C2-H2B	107(2)	C26-C25-H25	120.1(17)
S2-Pt2-P4	95.25(17)	Pt2-P4-C81	114.2(6)	S2-C3-H3A	110(2)	C21-C26-H26	120.0(16)
P2-Pt2-P3	102.2(2)	C71-P4-C81	99.5(6)	S2-C3-H3B	109(2)	C25-C26 -H26	119.9(16)
P2-Pt2-P4	76.91(17)	P1-C1-C2	104.6(11)	C4 -C3-H3A	110(3)	C31-C32-H32	120.0(15)
P3-Pt2 -P4	175.16(18)	S1-C2-C1	117.6(13)	C4-C3-H3B	109(2)	C33-C32-H32	119.9(16)
Pt1-S1-C2	106.2(7)	S2-C3-C4	110.5(15)	H3A-C3-H3B	108(3)	C32-C33-H33	120.1(17)
Pt2-S2-C3	107.4(8)	P3-C4-C3	110.0(15)	P3-C4-H4A	110(2)	C34-C33-H33	119.9(16)
Pt1-P1-C1	105.9(6)	P1-C11-C12	121.3(7)	P3-C4-H4B	109.4(19)	C33-C34-H34	120(2)
Pt1-P1-C11	123.1(4)	P1-C11-C16	118.7(7)	C3-C4-H4A	110(2)	C35-C34-H34	120(2)
Pt1-P1-C21	113.8(4)	C12-C11-C16	120.0(9)	C3-C4-H4B	110(2)	C34-C35-H35	120.1(18)
C1-P1-C11	102.6(6)	C11-C12-C13	120.0(9)	H4A-C4-H4B	108(2)	C36-C35-H35	119.9(18)
C1-P1-C21	105.4(7)	C12-C13-C14	120.0(9)	C11-C12-H12	120.0(13)	C31-C36-H36	120.0(16)
C11-P1-C21	104.4(5)	C13-C14-C15	120.0(10)	C13-C12-H12	120.0(13)	C35-C36-H36	120.0(16)
Pt1-P2-Pt2	103.45(18)	C14-C15-C16	120.0(9)	C12-C13-H13	120.0(16)	C41-C42-H42	119.9(16)
Pt1-P2-C31	111.6(4)	C11-C16-C15	120.0(9)	C14-C13-H13	120.0(16)	C43-C42-H42	120.0(16)
Pt1-P2-C41	112.5(5)	P1-C21-C22	121.5(9)	C13-C14-H14	120.0(14)	C42-C43-H43	120(2)
Pt2-P2-C31	109.5(4)	P1-C21-C26	118.2(10)	C15-C14-H14	120.0(14)	C44-C43-H43	120(2)
Pt2-P2-C41	114.4(5)	C22-C21-C26	120.0(10)	C14-C15-H15	120.0(15)	C43-C44-H44	120(2)
C31-P2-C41	105.4(6)	C21-C22-C23	120.0(11)	C16-C15-H15	120.0(16)	C45-C44-H44	120(2)
Pt2-P3-C4	106.9(7)	C22-C23-C24	120.1(11)	C11-C16-H16	120.0(14)	C44-C45-H45	120(2)
Pt2-P3-C51	111.1(6)	C23-C24-C25	120.0(11)	C15-C16-H16	120.0(14)	C46-C45-H45	120(2)
C24-C25-C26	120.0(11)	C62-C61-C66	119.9(17)	C21-C22-H22	120.0(16)	C41-C46-H46	120(2)
C21-C26-C25	120.1(10)	C61-C62-C63	120.2(18)	C23-C22-H22	120.1(16)	C45-C46-H46	120(2)
P2-C31-C32	116.0(9)	C62-C63-C64	119.7(19)	C22-C23-H23	119.8(17)	C51-C52-H52	120(2)
P2-C31-C36	123.9(9)	C63-C64-C65	120.0(19)	C24-C23-H23	120.1(17)	C53-C52-H52	120(2)
C32-C31-C36	120.0(10)	C64 -C65 -C66	120(2)	C52-C53-H53	120(2)	C73-C72-H72	120.1(16)
C31-C32-C33	120.0(11)	C61-C66-C65	120(2)	C54-C53-H53	120(2)	C72-C73-H73	120.2(18)
C32-C33-C34	120.0(11)	P4-C71-C72	121.9(9)	C53-C54-H54	120(2)	C74-C73-H73	119.7(18)
C33-C34-C35	120.0(10)	P4-C71-C76	118.0(9)	C55-C54-H54	120(2)	C73-C74-H74	120(2)
C34-C35-C36	120.0(12)	C72-C71-C76	120.0(10)	C54-C55-H55	120(2)	C75-C74-H74	120(2)
C31-C36-C35	120.1(11)	C71-C72-C73	120.0(11)	C56-C55-H55	120(2)	C74-C75-H75	120.0(17)
P2-C41-C42	114.7(9)	C72-C73-C74	120.0(12)	C51-C56-H56	120(2)	C76-C75-H75	120.0(18)
P2-C41-C46	124.7(10)	C73-C74-C75	120.0(11)	C55-C56-H56	120(2)	C71-C76-H76	120.0(16)
C42-C41-C46	120.0(11)	C74-C75-C76	120.0(12)	C61-C62-H62	120(3)	C75-C76-H76	120.0(16)
C41-C42-C43	120.0(12)	C71-C76-C75	120.0(11)	C63-C62-H62	119(3)	C81-C82-H82	120(2)
C42-C43-C44	119.8(13)	P4 -C81-C82	119.3(12)	C62-C63-H63	120(3)	C83-C82-H82	120(2)
C43-C44-C45	120.1(13)	P4 -C81-C86	120.7(11)	C64-C63-H63	120(3)	C82-C83-H83	120(2)
C44-C45-C46	119.9(12)	C82-C81-C86	120.0(12)	C63-C64-H64	120(4)	C84-C83-H83	120(2)
C41-C46-C45	120.1(12)	C81-C82-C83	120.0(14)	C65-C64-H64	120(4)	C83-C84-H84	120(3)
P3-C51-C52	121.1(12)	C82-C83-C84	120.0(15)	C64-C65-H65	120(3)	C85-C84-H84	120(3)
P3-C51-C56	118.9(11)	C83-C84-C85	120.0(14)	C66-C65-H65	120(3)	C84-C85-H85	120(2)
C52-C51-C56	120.0(13)	C84-C85-C86	120.0(14)	C61-C66-H66	120(3)	C86-C85-H85	120(2)
C51-C52-C53	120.1(14)	C81-C86-C85	120.0(13)	C6 -C66-H66	120(3)	C81-C86-H86	119.9(18)
C52-C53-C54	119.9(16)	P1-C1-H1A	110.8(16)	C71-C72-H72	119.8(17)	C85-C86-H86	120.1(18)
C53-C54-C55	120.0(15)	P1-C1-H1B	110.8(16)				

Taula 6.6: Angles de torsió en graus per al complex **8A**.

Àtoms	Angle	Àtoms	Angle	Àtoms	Angle
P1-Pt1-S1-C2	-8.4(7)	C1-P1-C21-C22	23.0(12)	C26-C21-C22-C23	-0.1(18)
P4 -Pt1-S1-C2	175.0(7)	C1-P1-C21-C26	-163.9(10)	C22-C21-C26-C25	0.1(17)
S1-Pt1-P1-C1	29.8(6)	C11-P1-C21-C22	-84.7(11)	C21-C22-C23-C24	0.1(19)
S1-Pt1-P1-C11	146.9(4)	Pt1-P2-C31-C36	-146.1(9)	C22-C23-C24-C25	-0.1(19)
S1-Pt1-P1-C21	-85.5(5)	Pt2-P2-C31-C32	-75.9(10)	C23-C24-C25-C26	0.1(19)
P2-Pt1-P1-C1	-147.1(6)	Pt2-P2-C31-C36	100.0(10)	C24-C25-C26-C21	-0.1(18)
P2-Pt1-P1-C11	-29.9(4)	Pt1-P2-C31-C32	38.0(11)	C36-C31-C32-C33	0.2(19)
P2-Pt1-P1-C21	97.7(5)	Pt2-P2-C41-C42	28.8(12)	P2-C31-C36-C35	-175.8(10)
P1-Pt1-P2-Pt2	-172.84(16)	Pt2-P2-C41-C46	-160.7(11)	C32-C31-C36-C35	-0.1(18)
P1-Pt1-P2-C3	169.6(5)	C31-P2-C41-C42	149.2(10)	P2-C31-C32-C33	176.2(10)
P1-Pt1-P2-C41	-48.8(5)	C41-P2-C31-C32	160.5(10)	C31-C32-C33-C34	0(2)
P4-Pt1-P2-Pt2	3.76(16)	C41-P2-C31-C36	-23.6(12)	C32-C33-C34-C35	0(2)
P4-Pt1-P2-C31	-113.8(5)	Pt1-P2-C41-C42	-88.9(10)	C33-C34-C35-C36	0(2)
P4-Pt1-P2-C41	127.8(5)	Pt1-P2-C41-C46	81.6(13)	C34-C35-C36-C31	0.1(19)
S1-Pt1-P4-Pt2	179.9(3)	C31-P2-C41-C46	-40.3(14)	P2-C41-C42-C43	171.0(10)
S1-Pt1-P4-C71	56.4(5)	Pt2-P3-C51-C52	2.9(16)	C46-C41-C42-C43	0(2)
S1-Pt1-P4-C81	-56.5(6)	Pt2-P3-C51-C56	-178.6(12)	C42-C41-C46-C45	0(2)
P2-Pt1-P4-Pt2	-3.71(16)	C4-P3-C51-C56	66.3(16)	P2-C41-C46-C45	-170.1(11)
P2-Pt1-P4-C71	-127.3(5)	C61-P3-C51-C52	139.3(14)	C41-C42-C43-C44	0(2)
P2-Pt1-P4-C81	119.8(6)	C4-P3-C51-C52	-112.2(15)	C42-C43-C44-C45	0(2)
P3-Pt2-S2-C3	9.7(9)	Pt2-P3-C61-C62	-76.3(17)	C43-C44-C45-C46	0(2)
P4-Pt2-S2-C3	-165.6(9)	Pt2-P3-C61-C66	100.3(16)	C44-C45-C46-C41	0(2)
P3-Pt2-P2-Pt1	-178.9(2)	C4-P3-C61-C62	44.6(17)	P3-C51-C52-C53	178.4(14)
P3-Pt2-P2-C31	-59.8(5)	C4-P3-C61-C66 -	138.8(16)	C56-C51-C52-C53	0(3)
P3-Pt2-P2-C41	58.3(5)	C51-P3-C61-C62	154.3(15)	P3-C51-C56-C55	-178.5(14)
P4-Pt2-P2-Pt1	-3.75(16)	C51-P3-C61-C66	-29.2(17)	C52-C51-C56-C55	0(3)
P4-Pt2-P2-C31	115.4(5)	C61-P3-C51-C56	-42.1(16)	C51-C52-C53-C54	0(3)
P4-Pt2-P2-C41	-126.5(5)	Pt2-P3-C4-C3	-39.1(16)	C52-C53-C54-C55	0(3)
S2-Pt2-P3-C41	3.5(7)	C51-P3-C4-C3	78.9(16)	C53-C54-C55-C56	0(3)
S2-Pt2-P3-C51	-100.3(6)	C61-P3-C4-C3	-170.8(15)	C54-C55-C56-C51	0(3)
S2-Pt2-P3-C61	132.6(11)	C81-P4-C71-C72	-45.9(12)	P3-C61-C62-C63	176.6(17)
P2-Pt2-P3-C4	-165.3(7)	C81-P4-C71-C76	138.0(10)	C66-C61-C62-C63	0(3)
P2-Pt2-P3-C51	81.0(6)	Pt1-P4-C81-C82	-110.7(12)	P3-C61-C66-C65	-176.6(16)
P2-Pt2-P3-C61	-46.2(11)	Pt1-P4-C81-C86	66.3(13)	C62-C61-C66-C65	0(3)
S2-Pt2-P4-Pt1	-174.39(19)	Pt2-P4-C81-C82	6.2(14)	C61-C62-C63-C64	0(3)
S2-Pt2-P4-C71	-50.7(5)	Pt2-P4-C81-C86	-176.8(11)	C62-C63-C64-C65	0(3)
S2-Pt2-P4-C81	62.7(5)	C71-P4-C81-C82	127.9(12)	C63-C64-C65-C66	0(3)
P2-Pt2-P4-Pt1	3.72(16)	C71-P4-C81-C86	-55.1(13)	C64-C65-C66-C61	0(3)
P2-Pt2-P4-C71	127.4(5)	Pt1-P4-C71-C72	-166.8(9)	C76 -C71-C72-C73	0.0(19)
P2-Pt2-P4-C81	-119.2(5)	Pt1-P4-C71-C76	17.1(11)	P4-C71-C76-C75	176.2(10)
Pt1-S1-C2-C1	-21.2(15)	Pt2-P4-C71-C72	76.0(11)	C72-C71-C76-C75	0.0(18)
Pt2-S2-C3-C4	-36.1(19)	Pt2-P4-C71-C76	-100.0(9)	P4-C71-C72-C73	-176.0(10)
C11-P1-C1-C2	-178.3(11)	P1-C1-C2-S1	45.2(16)	C71-C72-C73-C74	0(2)
C21-P1-C1-C2	72.8(12)	S2-C3-C4-P3	49(2)	C72-C73-C74-C75	0(2)
Pt1-P1-C11-C12	126.8(9)	P1-C11-C12-C13	-178.9(9)	C73-C74-C75-C76	0(2)
Pt1-P1-C1-C2	-48.1(12)	C12-C11-C16-C15	-0.1(17)	C74-C75-C76-C71	0(2)
C21-P1-C11-C16	176.3(10)	C16-C11-C12-C13	0.0(17)	P4-C81-C82-C83	176.9(12)
Pt1-P1-C21-C22	138.6(9)	P1-C11-C16-C15	178.8(9)	P4-C81-C86-C85	-176.8(13)
Pt1-P1-C21-C26	-48.3(10)	C11-C12-C13-C14	0.1(15)	C82-C81-C86-C85	0(2)
Pt1-P1-C11-C16	-52.1(11)	C12-C13-C14-C15	-0.1(18)	C86-C81-C82-C83	0(2)

C1-P1-C11-C12	-114.5(11)	C13-C14-C15-C16	0.0(17)	C81-C82-C83-C84	0(3)
C1-P1-C11-C16	66.6(11)	C14-C15-C16-C11	0.1(19)	C82-C83-C84-C85	0(2)
C21-P1-C11-C12	-4.7(11)	P1-C21-C26-C25	-173.2(9)	C83-C84-C85-C86	0(3)
C11-P1-C21-C26	88.4(10)	P1-C21-C22-C23	172.9(10)	C84-C85-C86-C81	0(3)

Preparació del $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**9**)

Es dissolen 48.3 mg de clorur de níquel (0.20 mmols) en 2 ml de metanol desgasat i s'afegeixen 98.5 mg de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**L1**) (0.40 mmols) dissolts en 3 ml de metanol. La solució que inicialment era de color verd esdevé quasi immediatament de color marró. A mida que la reacció té lloc, la coloració de la solució va canviant fins tornar-se un altre cop verda, moment en el qual s'observa la formació de cristalls de color verd fosc. Es filtren, es renten amb metanol i s'assequen sota corrent de nitrogen i al buit. S'han obtingut 93 mg (Rendiment: 83 %) de **9**. És un sòlid cristal·lí insoluble en hexà, etanol, metanol i soluble en diclorometà i cloroform.

IR (pastilla de KBr): 3044 (de), 2917 (de), 2952 (de), 2847 (de), 1433 (in), 1102 (in), 747 (in), 695 (in), 528 (in).

^1H RMN (300.00 MHz, CDCl_3), d (ppm): 2.36 (m, 2H; al); 2.65 (m, 2H; al); 7-8 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.43 MHz, CDCl_3), d (ppm): 25.04 (m, CH_2); 38.70 (m, CH_2); 127-135 (m, ar)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.43 MHz, CDCl_3), d (ppm): 66. 31 (s).

Anàlisi elemental:

% Calculat. C, 61.21; H, 5.14; S, 11.62.

% Trobat. C, 58.83; H, 5.28; S, 11.55.

Dades cristal·logràfiques:

Taula 6.7: Dades cristal·logràfiques i de resolució i afinament de l'estructura del
 $[Ni(SCH_2CH_2PPh_2)_2]$ (9)

Formula química	C ₂₈ H ₂₈ P ₂ S ₂ Ni
Forma/Tamany(min)/color	Prisma(placa)/0.2x0.13x0.04/ verd transparent
Pes molecular	549.3
Z	4
Grup espacial	Pbca (núm. 61)
a (Å)	9.2280 (20)
b (Å)	15.8120 (40)
c (Å)	17.1900 (50)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90
V (Å ³)	2508.25 (1.11)
Radiació (λ , Å)	MoK α -grafit, 0.7106900
μ (cm ⁻¹)	10.7
d calc (g/ml)	1.45
F (000)	1144
2 θ límit (°)	50 escombrat (ω -2 θ)
núm de reflexions totals	2195
núm de reflexions utilitzades	887 (criteri $F > 5\sigma F $)
núm de paràmetres	152
R	0.056
R ω	0.046 ($1/(\sigma^2 F +0.000204 F ^2)$)

Taula 6.8: Coordenades atòmiques del complex 9.

Atom	X/a		Y/b		Z/c	
Ni	0.00000	(0)	0.00000	(0)	0.00000	(0)
P	0.15083	(25)	0.09979	(15)	0.03534	(14)
S	-0.06356	(29)	0.08107	(17)	-0.09610	(15)
C1	0.04153	(102)	0.17943	(58)	-0.08838	(59)
H1A	-0.01772	(102)	0.22429	(58)	-0.05327	(59)
H1B	0.05774	(102)	0.20525	(58)	-0.14589	(59)
C2	0.18712	(102)	0.16303	(61)	-0.05150	(53)
H2A	0.25637	(102)	0.12865	(61)	-0.09107	(53)
H2B	0.23838	(102)	0.22199	(61)	-0.03574	(53)
C11	0.32780	(96)	0.07949	(51)	0.07877	(53)
C12	0.45606	(100)	0.09409	(59)	0.03794	(58)
H12	0.45401	(100)	0.11902	(59)	-0.02054	(58)
C13	0.58655	(116)	0.07564	(72)	0.07463	(79)
H13	0.60654	(116)	0.08655	(72)	0.04356	(79)
C14	0.59280	(125)	0.04420	(64)	0.14875	(80)
H14	0.69637	(125)	0.02881	(64)	0.17435	(80)
C15	0.46646	(118)	0.03201	(59)	0.19106	(62)
H15	0.47047	(118)	0.00910	(59)	0.25021	(62)
C16	0.33289	(111)	0.05022	(57)	0.15513	(58)
H16	0.23332	(111)	0.04136	(57)	0.18713	(58)
C21	0.06889	(108)	0.17427	(58)	0.10265	(51)
C22	0.13722	(112)	0.25172	(72)	0.11963	(60)
H22	0.24007	(112)	0.26666	(72)	0.09300	(60)
C23	0.07363	(141)	0.30859	(70)	0.16991	(66)
H23	0.12664	(141)	0.36822	(70)	0.18128	(66)
C24	-0.05686	(135)	0.29058	(73)	0.20622	(61)
H24	-0.10564	(135)	0.33517	(73)	0.24596	(61)
C25	-0.12356	(113)	0.21348	(73)	0.18999	(58)
H25	-0.22504	(113)	0.19798	(73)	0.21785	(58)
C26	-0.06104	(113)	0.15605	(61)	0.13836	(55)
H26	-0.11490	(113)	0.09684	(61)	0.12630	(55)

Taula 6.9: Paràmetres de desplaçament tèrmic en la forma $U(i,j) \times 10^4$; $\exp\{-$

$$2p^2((U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*\cos g^* + \dots$$

Atom	U11		U22		U33		U23		U13		U12	
Ni	321	(9)	280	(8)	342	(8)	-21	(11)	-20	(10)	-33	(10)
P	291	(14)	303	(14)	325	(14)	0	(13)	-10	(13)	-36	(13)
S	579	(19)	410	(17)	494	(17)	79	(15)	-174	(15)	-86	(15)
C1	631	(82)	350	(67)	427	(62)	106	(52)	-100	(63)	-96	(59)
C2	559	(75)	410	(64)	465	(67)	38	(55)	-77	(59)	-174	(58)
C11	436	(66)	167	(54)	325	(57)	-108	(44)	3	(51)	-43	(48)
C12	415	(67)	386	(61)	472	(61)	16	(56)	92	(55)	-21	(52)
C13	272	(74)	745	(93)	901	(106)	-208	(81)	-25	(72)	64	(67)
C14	396	(84)	510	(75)	811	(100)	-88	(71)	-313	(76)	66	(63)
C15	483	(87)	568	(73)	517	(71)	92	(55)	-222	(65)	6	(55)
C16	454	(75)	474	(66)	399	(67)	-58	(55)	2	(59)	-74	(58)
C21	292	(60)	344	(67)	316	(59)	72	(52)	-21	(57)	37	(58)
C22	411	(67)	619	(76)	572	(73)	-39	(65)	-52	(66)	-137	(67)
C23	641	(88)	457	(81)	696	(90)	-294	(67)	-179	(77)	116	(72)
C24	635	(93)	516	(81)	475	(72)	-183	(62)	-98	(70)	268	(69)

C25	392	(73)	648	(80)	486	(74)	23	(63)	89	(61)	132	(63)
C26	434	(68)	370	(64)	404	(65)	-4	(56)	18	(60)	-29	(57)

Taula 6.10: Distàncies interatòmiques del complex **9** en Å

Àtoms	Distància	Àtoms	Distància
Ni-P	2.1900 (25)	C1-H1A	1.0800 (135)
Ni-S	2.1717 (27)	C1-H1B	1.0800 (141)
P-C2	1.8277 (96)	C2-H2A	1.0801 (132)
P-C11	1.8241 (92)	C2-H2B	1.0799 (135)
P-C21	1.8159 (95)	C12-H12	1.0800 (140)
S-C1	1.8376 (96)	C13-H13	1.0800 (163)
C1-C2	1.5080 (134)	C14-H14	1.0800 (168)
C11-C12	1.3953 (130)	C15-H15	1.0800 (149)
C11-C16	1.3926 (134)	C16-H16	1.0800 (144)
C12-C13	1.3903 (148)	C22-H22	1.0799 (147)
C13-C14	1.3689 (188)	C23-H23	1.0800 (163)
C14-C15	1.3876 (163)	C24-H24	1.0800 (160)
C15-C16	1.4084 (148)	C25-H25	1.0800 (147)
C21-C22	1.4080 (145)	C26-H26	1.0801 (139)
C21-C26	1.3775 (141)		
C22-C23	1.3784 (158)		
C23-C24	1.3859 (174)		
C24-C25	1.3939 (162)		
C25-C26	1.3947 (145)		

Taula 6.11: Angles d'enllaç en graus per l'estructura del complex **9**.

Àtoms	Angle	e.s.d.	Àtoms	Angle	e.s.d.
P-Ni-S	87.56	0.10	C11-C12-C13	118.15	0.95
Ni-P-C21	112.30	0.33	C12-C13-C14	122.34	1.01
Ni-P-C11	123.76	0.28	C13-C14-C15	120.19	1.10
Ni-P-C2	106.50	0.31	C14-C15-C16	118.49	0.99
C11-P-C21	103.07	0.41	C11-C16-C15	120.72	0.91
C2-P-C21	104.00	0.43	P-C21-C26	120.71	0.71
C2-P-C11	105.46	0.42	P-C21-C22	120.64	0.73
Ni-S-C1	107.58	0.33	C22-C21-C26	118.64	0.87
S-C1-C2	110.79	0.64	C21-C22-C23	120.45	1.00
P-C2-C1	105.91	0.63	C22-C23-C24	121.21	1.04
P-C11-C16	118.32	0.70	C23-C24-C25	118.25	1.03
P-C11-C12	121.63	0.70	C24-C25-C26	120.94	1.00
C11-C12-C16	120.03	0.86	C21-C26-C25	120.50	1.04

Taula 6.12: Angles de torsió en graus per al complex **9**.

Àtoms	Angle	e.s.d.	Àtoms	Angle	e.s.d.
P-Ni-S-C1	-0.68	0.34	C21-P-C2-C1	-72.48	0.69
S-Ni-P-C21	90.35	0.34	C11-P-C2-C1	179.42	0.61
S-Ni-P-C11	-145.04	0.36	C21-P-C11-C16	56.10	0.82
S-Ni-P-C2	-22.87	0.33	C21-P-C11-C12	-122.68	0.79
Ni-P-C21-C22	-166.93	0.71	Ni-S-C1-C2	30.34	0.71
Ni-P-C21-C26	13.32	0.90	S-C1-C2-P	-48.30	0.75
Ni-P-C11-C12	108.73	0.73	P-C11-C16-C15	178.81	0.75

Ni-P-C11-C16	-72.49	0.79	P-C11-C12-C13	-178.90	0.78
Ni-P-C2-C1	46.32	0.65	C12-C11-C16-C15	-2.39	1.42
C11-P-C21-C22	57.69	0.88	C16-C11-C12-C13	2.34	1.40
C2-P-C21-C22	-52.18	0.90	C11-C12-C13-C14	-0.18	1.64
C11-P-C21-C26	-122.07	0.81	C12-C13-C14-C15	-1.98	1.80
C2-P-C21-C26	128.07	0.82	C13-C14-C15-C16	1.92	1.65
C2-P-C11-C12	-13.91	0.87	C14-C15-C16-C11	0.24	1.50
C2-P-C11-C16	164.87	0.73	P-C21-C26-C25	-179.97	0.78

6.2.4 Experiments especials en RMN

6.2.4.1 Preparació de les mostres a la temperatura del nitrogen líquid.

En un tub de ressonància que duu incorporat un esmèril mascle s'hi dipositen 40 mg de la mostra. Es refreda externament amb un bany de nitrogen líquid i s'hi afegeix el dissolvent (en aquest cas, CD_2Cl_2). Mantenint la refrigeració es fa el buit i se segella el tub utilitzant una llança tèrmica. El tub segellat s'introdueix al magnet i s'espera fins que assoleixi la temperatura de l'experiment.

6.2.4.2 Estudi del comportament dinàmic en solució del complex $[\text{PtH}(\text{SCH}(\text{CH}_2\text{OBu})\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$

En un tub de ressonància es dissolen en atmosfera inert 46 mg del complex i 31 mg de trifenilfosfina (relació molar 1:2) en 0,75 ml de CD_2Cl_2 . Aquesta dissolució s'estudia per RMN de ^1H i de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferents temperatures.

L'espectre de protó a la zona dels hidrurs (figura A13 de l'annex) mostra a temperatura ambient (298 K) un senyal majoritari sense desdoblar amb els corresponents satèl·lits de ^{195}Pt que correspon a l'isòmer *trans*, i un senyal minoritari que és un doblet amb satèl·lits de ^{195}Pt que correspon a una petita proporció de l'isòmer *cis*.

Si es baixa la temperatura fins els 183 K el senyal corresponent a l'isòmer *trans* es resol com a doblet però no s'observa l'acoblament $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (hidrur-trifenilfosfina).

Pel que fa als espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (figura A14 de l'annex), a temperatura ambient

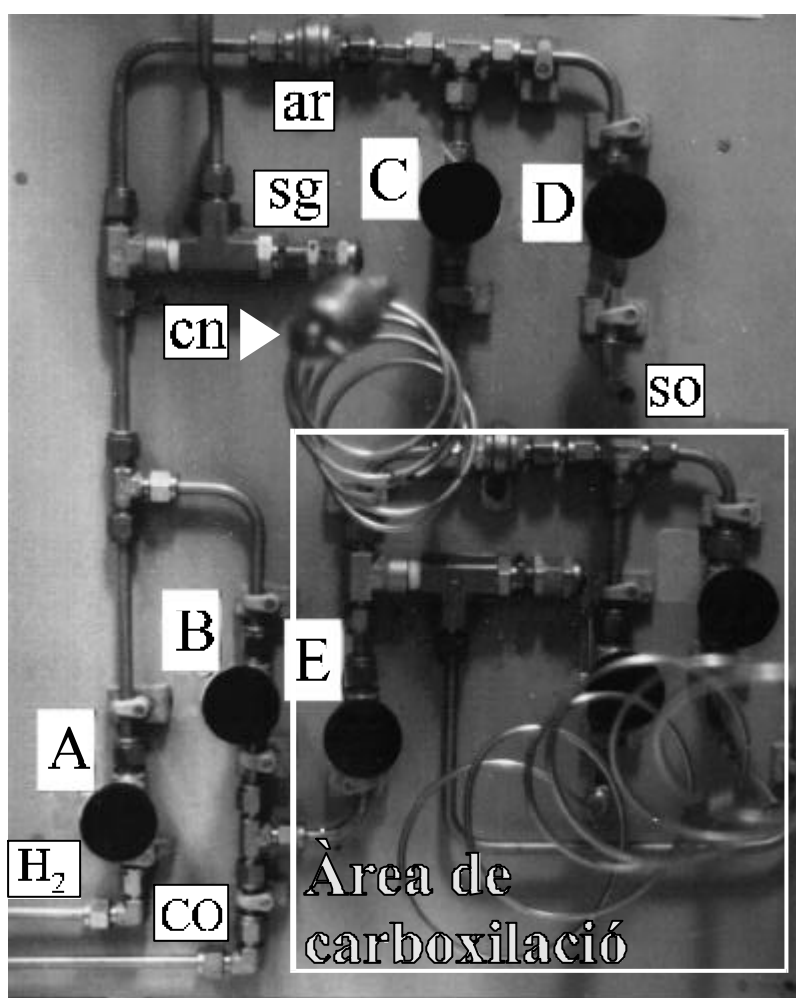
s'observen dos grups de senyals, l'un degut al lligand PPh_2 i l'altre degut a la PPh_3 . Al primer grup de senyals s'observa un doblet per a l'isòmer *cis* (no s'observen els satèl·lits de ^{195}Pt degut segurament a la poca quantitat de l'isòmer que hi ha) i un singlet per a l'isòmer *trans* (amb satèl·lits de ^{195}Pt). L'altre grup de senyals s'observa a camps més alts i consisteix en un doblet degut al lligand PPh_3 del complex *cis*, i un altre senyal no resolt, centrat a 2 ppm que correspon a la mitjana ponderada entre els desplaçaments químics dels lligands PPh_3 en el complex *trans* i de la trifenilfosfina lliure.

En baixar la temperatura, a 183 K, s'obté un espectre molt semblant al del complex pur a 213 K sense l'excés de trifenilfosfina, juntament amb un senyal intens estret a -9 ppm que és la trifenilfosfina en excés que s'havia afegit per fer aquest experiment.

6.3 REACCIONS DE CATÀLISI

6.3.1 HIDROFORMILACIÓ DE L'ESTIRÈ

A la Figura 6.4 i la Figura 6.5 es mostren la instal·lació de gasos i del reactor on s'han fet els experiments d'hidroformilació:



CO: Entrada de monòxid de carboni.
H₂: entrada d'hidrogen.
A: vàlvula d'agulla que connecta la instal·lació de treball amb l'entrada d'hidrogen.
B: vàlvula d'agulla que connecta la instal·lació de treball amb l'entrada de CO.
C: Vàlvula d'agulla que connecta la instal·lació de treball amb el reactor.
D: Vàlvula d'agulla

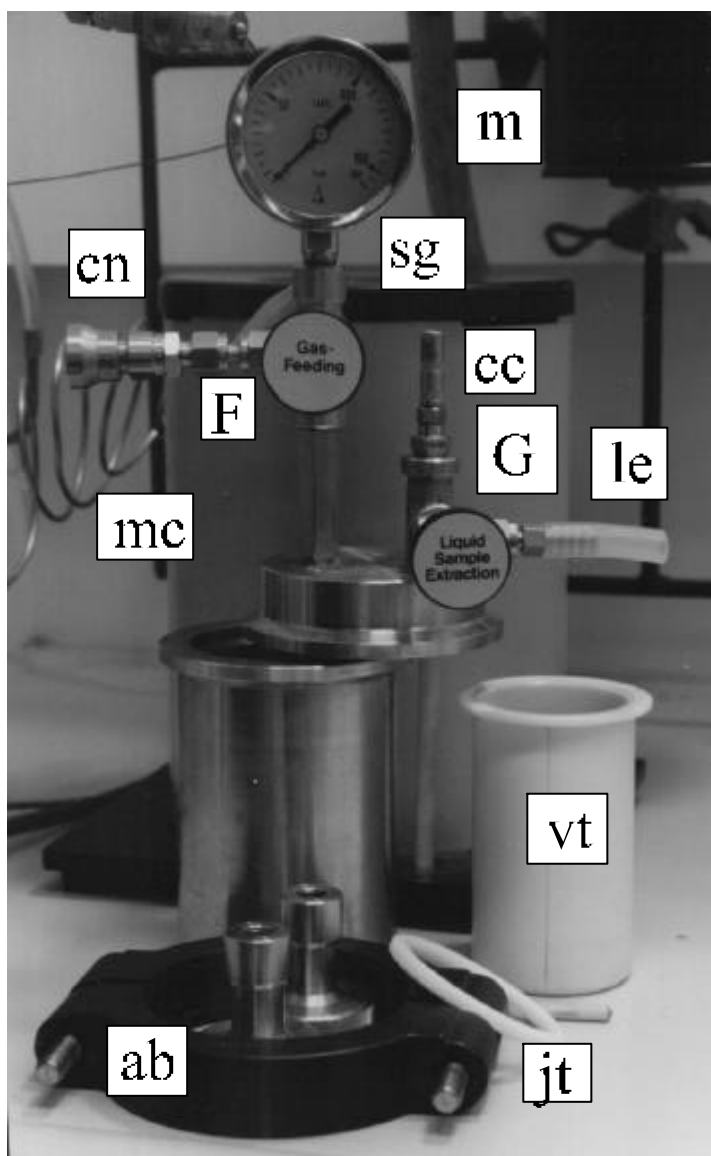
que connecta la instal·lació de treball amb la sortida/purga.

E: Vàlvula d'entrada a l'àrea de carboxilació; **ar:** Vàlvula antiretorn; **sg:** Vàlvula de seguretat; **cn:** Connexió al reactor (connector ràpid mascle); **so:** Sortida/purga.

Figura 6.4: Instal·lació de gasos.

Els experiments d'hydroformilació s'han fet seguint el procés que es descriu a continuació (les quantitats són les estàndard en aquest treball).

Es disposen al reactor obert 0.03 mmols de catalitzador i, si s'escau, la quantitat desitjada de cocatalitzador (SnCl_4) i/o lligand auxiliar (PPh_3). S'hi disposa una barra magnètica i es tanca hermèticament el reactor.



F: Vàlvula d'agulla que connecta el reactor a la instal·lació de treball.

G: Vàlvula d'agulla que connecta el reactor a l'entrada de líquids.

jt: Junta toroidal de teflon que segella la unió entre el cap i el cos del reactor.

cc: Connexió electrònica al controlador de temperatura.

cn: Connexió a la línia de gasos (connector ràpid femella).

le: Entrada de líquids

m: Manòmetre

mc: Manta calefactora/agitadora.

sg: vàlvula de seguretat.

vt: Recipient interior que conté la mescla de reacció (teflon); **ab:** Abraçadora que permet la unió entre el cap i el cos del reactor.

Figura 6.5: Reactor desmuntat.

Es connecta el reactor a la instal·lació de gasos mitjançant la connexió **cn** (mascle i femella). Es

comprova que totes les vàlvules, incloses les del reactor, estiguin tancades i es connecta la sortida **so** a la línia de buit/nitrogen. El reactor es purga de la forma següent: es connecta la sortida **so** al buit i s'obren les vàlvules **D**, **C** i l'entrada al reactor, **F**, de tal forma que es buida l'aire contingut en el reactor. Es deixa el buit uns minuts i es tanca la vàlvula **D**. S'obre la bombona de CO i se subministra una pressió d'aproximadament 5 at. S'obre lentament la vàlvula **B** aconseguint així que el reactor s'ompli de CO. Per tornar a fer el buit al reactor es tanca la vàlvula **B** i s'obre lentament la vàlvula **D**. Es repeteixen aquestes operacions fins un total de tres purgues i es deixa el reactor al buit. Mentre es realitza la purga del reactor, en un baló Schlenk i sota atmosfera de N₂ es prepara una dissolució amb 12 mmols d'estirè, conservat sobre alúmina, en 40 ml de toluè recentment destil·lat. Per fer entrar la solució de l'estirè en el reactor, es connecta la sortida de gasos del baló Schlenk a l'entrada de líquids del reactor, **le**, mitjançant una goma de silicona amb una longitud determinada per a minimitzar al volum mort entre el reactor i el baló Schlenk. A continuació s'obre lentament la vàlvula **G** durant uns segons de forma que s'elimina l'aire que reatava entre el reactor i la vàlvula de gasos del baló Schlenk. Posteriorment es talla la connexió del reactor al buit mitjançant la vàlvula **F** i s'obre lentament la vàlvula del baló Schlenk. En aquest moment, la solució del baló és succionada a l'interior del reactor. Finalment es tanca la vàlvula **G** i es desconnecta el baló.

Per pressuritzar el reactor, primer es desconnecta la línia de treball al buit tancant la vàlvula **D**, i es desconnecta físicament la sortida **so** de la línia de buit/nitrogen. Es permet l'entrada de CO al reactor obrint les vàlvules **B** i **F**. Mitjançant el manoreductor de la bombona s'introdueix una pressió inferior a la meitat de la pressió a la que es desitja realitzar l'experiment (veure la Taula 6.13), i es tanca la vàlvula **F**. Amb el manoreductor d'H₂ se subministra una pressió d'H₂ superior a la que hi ha de CO. S'obre la vàlvula **A** i s'acaba d'omplir el reactor fins la pressió desitjada. Es tanca la vàlvula **F** del reactor i es despressuritza la línia de treball obrint les vàlvules **D** i **B**. Es tanquen totes les vàlvules de la línia de treball i es desconnecten físicament el reactor i la instal·lació a través dels connectors ràpids **cn**.

En aquest moment es connecta la calefacció i s'espera que s'estabilitzi. És aleshores quan es connecta l'agitació i es pren el temps 0 de la reacció. Havent passat el temps desitjat el reactor es treu de la manta calefactora-agitadora i es refreda exteriorment tot submergint-lo en

un bany d'aigua. Per a despressuritzar-lo, es connecta a la línia de treball mitjançant el connector ràpid cn, s'obren les vàlvules **C** i **D** i molt lentament la vàlvula F del reactor, fins que aquest queda completament despressuritzat. A continuació es pot obrir i disposar la mescla de reacció en un baló Schlenk.

Taula 6.13: Relació de pressions d'entrada per les diferents temperatures i pressions desitjades.

		Pressió desitjada			Pressió inicial
		80	100	120	
Temperatura	80	70	90	110	
	100	65	85	105	
	120	60	80	100	

6.3.2 HIDROSILILACIÓ DE L'ESTIRÈ

Les reaccions d'hidrosililació de l'estirè s'han dut a terme sota atmosfera de N_2 en un baló de dues boques connectat a un reflux. La temperatura de reacció s'ha aconseguit mitjançant un bany de silicona termostatat.

Per la boca lliure del baló s'introdueixen 0.02 mmols de catalitzador i, si s'escau, 0.04 mmols de lligand auxiliar (PPh_3). Es tanca la boca amb un sèptum, el sistema es purga realitzant el buit i carregant amb N_2 per la part superior del reflux, que està connectada a la línia de buit/nitrogen. i es deixa sota nitrogen. Aleshores s'introdueixen 12 ml de toluè acabat de destil·lar, 8 mmols d'estirè conservat sobre alúmina i 16 mmols de trietilsilà. En aquest moment es connecta l'agitació i es pren el temps 0 de la reacció. Les mostres es poden extreure durant la reacció amb una microxeringa a través del sèptum. Amb aquestes quantitats de reactius, la reacció es considera acabada quan s'ha consumit tot el silà (o tota l'olefina).

6.4 Determinació de la conversió i regioselectivitat d'un experiment catalític

6.4.1 Reacció d'hidroformilació

Un cop finalitzada la reacció catalítica s'injecta en el cromatògraf de gasos una mostra de la dissolució resultant i es determina la conversió i regioselectivitat. Les proves prèvies per a la determinació dels temps de retenció dels diferents productes esperats es va dur a terme amb la injecció de diferents dissolucions que contenien estirè, etilbenzè i 2-fenilpropanal, totes en toluè.

Les condicions de treball han estat:

Pressió en cap de columna:	1.1 bars
Pressió exterior del gas portador:	5 bars d'heli
Flux del gas portador en la columna:	1.5 ml/min
Temperatura de l'injector:	200°C
Temperatura del detector:	220°C
Temperatura de treball:	T inicial: 90°C durant 2 min. Rampa: 10°C/min. T final: 180°C durant 20 min.

La Figura 6.6 mostra un cromatograma típic d'un experiment d'hidroformilació

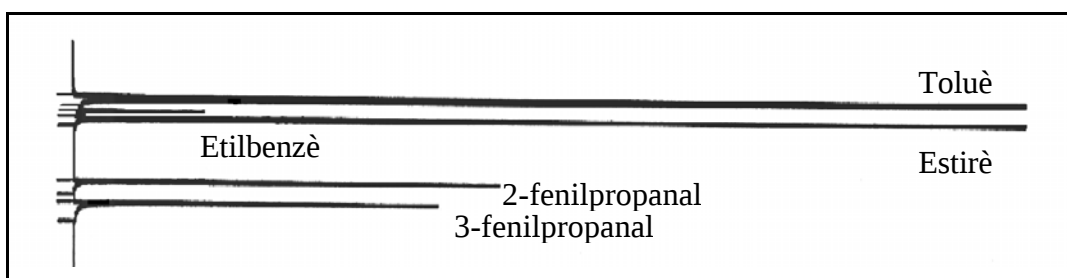


Figura 6.6: Cromatograma típic d'un experiment d'hidroformilació.

Els temps de retenció han estat:

Etilbenzè:	3.0 min
Estirè:	3.3 min
2-Fenilpropanal:	6.0 min
3-Fenilpropanal:	6.9 min

Les dades obtingudes amb aquesta tècnica han estat comparades amb les dades obtingudes amb un cromatògraf de gasos connectat a un detector de masses (ionització electrònica) que han confirmat les assignacions. (Figures A31-A34 de l'annex)

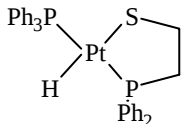
Pics rellevants en GC-masses; m/e (intensitat relativa):

Etilbenzè: 107 (3, M^+), 106 (33), 91 (100, PhCH_2^+), 77 (8, Ph^+)

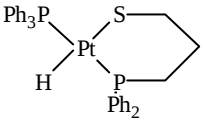
2-Fenilpropanal: 135 (2, M^+), 134 (14), 105 (100, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2^+$), 79 (21, C_6H_7^+)

3-Fenilpropanal: 135 (6, M^+), 134 (62), 91 (100, PhCH_2^+), 78 (45, C_6H_6^+)

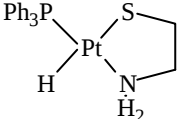
Resultats obtinguts:

Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F11	-	-	80	70	8	-	-	-	-	-	Inactiu
F12	-	-	80	70	24	-	-	-	-	-	Inactiu
F13	-	-	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu
F14	-	4	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu
F15	2	-	80	70	8	0.99	4	0.5	0.74	63:37	
F16	5	-	80	70	8	1.68	7	0.8	1.38	61:39	
F17	10	-	80	70	8	2.88	12	1.4	2.44	56:44	
F18	5	-	80	70	24	2.05	8	0.3	1.64	61:39	
F19	5	-	80	100	24	4.04	16	0.7	3.51	55:45	
F110	5	-	100	70	24	10.60	42	1.8	9.55	59:41	
F111	5	-	100	100	24	10.73	43	1.8	9.61	58:42	
F112	5	-	100	120	24	10.94	44	1.8	9.62	47:53	
F113	2	2	80	70	8	1.43	6	0.7	1.19	78:22	
F114	5	5	80	70	8	1.73	7	0.9	1.36	77:23	
F115	10	10	80	70	8	2.02	8	1.0	1.72	79:21	
F116	5	5	80	70	24	2.21	9	0.4	1.79	82:18	
F117	5	5	80	100	24	1.85	7	0.3	1.42	80:20	
F118	5	5	100	70	24	6.50	26	1.1	5.38	80:20	
F119	-	-	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu ^e

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids; (e): Olefina, 1-hexè.

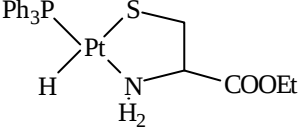
Catalitzador: 2  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F21	-	-	80	70	8	0.61	2	0.3	-	-	
F22	-	-	100	120	24	0.82	3	0.1	-	-	
F23	2	-	80	70	8	2.98	12	1.5	2.13	60:40	
F24	5	-	80	70	8	3.52	14	1.8	2.76	55:45	
F25	5	-	80	70	24	4.74	19	0.8	4.55	59:41	
F26	5	-	80	100	24	5.36	21	0.9	4.55	57:43	
F27	5	-	100	70	24	24.35	97	4.1	23.40	65:35	
F28	5	-	100	100	24	26.86	107	4.5	25.85	61:39	
F29	5	-	100	120	24	31.44	126	5.2	30.24	60:40	
F210	2	2	80	70	8	2.37	9	1.2	2.04	80:20	
F211	5	5	80	70	8	3.01	12	1.5	2.71	77:23	
F212	5	5	80	70	24	5.19	21	0.9	4.39	80:20	
F213	5	5	80	100	24	4.66	19	0.8	4.17	81:19	
F214	5	5	100	70	24	16.11	64	2.7	15.15	80:20	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

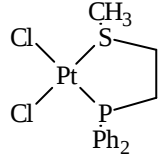
Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F31	-	-	80	70	8	0.11	0.4	-	-	-	
F32	-	-	80	70	24	0.20	0.8	-	-	-	
F33	-	-	80	120	24	0.23	0.9	-	-	-	
F34	-	-	100	70	24	0.22	0.9	-	-	-	
F35	-	2	100	70	24	0	-	-	-	-	Inactiu
F36	2	-	80	70	8	5.02	20	2.5	4.59	55:45	
F37	5	-	80	70	8	5.84	23	2.9	5.29	54:46	
F38	5	-	80	70	16	6.68	27	1.7	6.23	56:44	
F39	5	-	80	70	24	7.43	30	1.2	6.40	56:44	
F310	5	-	80	100	24	8.85	35	1.5	8.22	42:58	
F311	5	-	100	70	24	14.48	58	2.4	12.82	59:41	
F312	5	-	100	100	24	21.74	87	3.6	19.81	47:53	
F313	5	-	100	120	24	23.17	93	3.9	22.66	43:57	
F314	5	-	120	100	24	29.40	118	4.9	26.45	55:45	
F315	2	2	80	70	8	5.03	20	2.5	4.55	79:21	
F316	5	5	80	70	8	5.90	24	2.9	5.35	79:21	

F317	5	5	80	70	24	6.71	27	1.1	6.14	80:20	
F318	5	5	80	100	24	5.79	23	0.9	4.94	80:20	
F319	5	5	100	100	24	13.93	56	2.3	12.49	78:22	
F320	-	-	100	120	24	-	-	-	-	-	Inactiu ^e

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids; (e): Olefina, 1-hexè.

Catalitzador: 5  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F51	-	-	80	70	8	0.11	0.4	0.1	-	-	
F52	-	-	100	70	8	0.18	0.7	0.1	-	-	
F53	2	-	80	70	8	5.33	21	2.7	4.83	50:50	
F54	5	-	80	70	8	5.50	22	2.7	5.00	45:55	
F55	5	-	80	70	24	8.20	33	1.4	7.51	46:54	
F56	5	-	80	100	24	7.02	28	1.2	6.37	42:58	
F57	5	-	100	70	24	27.73	111	4.7	24.88	52:48	
F58	5	-	100	100	24	30.65	123	5.1	28.07	44:56	
F59	5	-	100	120	24	24.83	99	4.1	24.75	42:58	
F510	5	-	100	100	24	31.53	126	5.3	30.51	45:55	CO:H ₂ =2:1
F511	5	-	100	100	24	35.09	140	5.9	34.80	47:53	CO:H ₂ =1:2
F512	2	2	80	70	8	2.07	828	103.5	1.66	79:21	
F513	5	5	80	70	8	2.13	852	35.5	1.67	79:21	
F514	5	5	80	70	24	3.94	16	0.7	3.46	80:20	
F518	5	5	80	100	24	2.86	11	0.5	2.36	75:25	
F519	5	5	100	70	24	17.70	71	2.9	16.26	82:18	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

Catalitzador: 7  Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F71	-	-	100	100	24	0.31	1.2	0.1	-	-	
F72	5	-	80	70	8	0.18	0.7	0.1	-	-	
F73	2	-	100	100	24	5.86	23	1.0	4.93	29:71	
F74	5	-	100	100	24	3.61	14	0.6	2.69	29:71	
F75	2	1	100	100	24	57.68	231	9.6	54.34	43:57	
F76	2	2	100	100	24	18.18	73	3.0	17.87	60:40	
F77	2	20	100	100	24	7.84	31	1.3	6.54	81:19	

F78	5	2	100	100	24	12.18	49	2.0	10.86	60:40	
F79	5	5	100	100	24	8.70	35	1.5	7.96	74:26	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

Catalitzador: [Pt(PPh ₃) ₄] Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F81	5	-	80	70	8	8.69	35	1.5	8.16	74:26	
F82	5	-	100	100	24	9.89	40	1.7	9.63	73:27	
F83	5	5	100	100	24	7.52	30	1.3	6.90	78:22	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

Catalitzador: [PtCl ₂ (PPh ₃) ₂] Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H ₂ = 1/1											
	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	TON ^b	TOF ^c	Aldehids ^d (%)	Regio (n:iso)	Observacions
F91	5	-	80	70	8	53.22	213	26.6	48.88	43:57	
F92	5	-	100	100	24	81.34	325	13.6	75.11	43:57	
F93	5	5	100	100	24	22.85	91	3.8	22.28	76:24	

(a): temps de reacció en hores; (b): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador; (c): Nombre de voltes realitzades pel catalitzador per hora, TON/h; (d): Conversió en aldehids.

6.4.2 Reacció d'hidrosililació

La mescla de la reacció s'extreu directament del baló amb la microxeringa i s'injecta al cromatògraf i es determina la seva conversió i regioselectivitat. Malauradament, no existeixen patrons comercials per comparar els temps de retenció. En aquest sentit, l'estudi dels espectres de masses dels productes obtinguts han permès identificar els diferents productes.

Les condicions de treball han estat:

Pressió en cap de columna:	1.1 bars
Pressió exterior del gas portador:	5 atm d'He

Flux del gas portador en la columna: 1.5 ml/min
 Temperatura de l'injector: 220°C
 Temperatura del detector: 250°C
 Temperatura de treball: T inicial: 70°C durant 3 min.
 Rampa: 15°C/min
 T final: 220°C durant 20 min.

En aquestes condicions els temps de retenció són:

Etilbenzè:	4.2 min
Estirè:	4.6 min
1-(Trietilsilil)-1-feniletà:	12.0 min
1-(Trietilsilil)-2-feniletà:	12.8 min
(E)-1-(Trietilsilil)-2-feniletà:	13.0 min

A la Figura 6.7 es mostra un cromatograma típic d'un experiment d'hidrosililació realitzat segons les condicions esmentades.

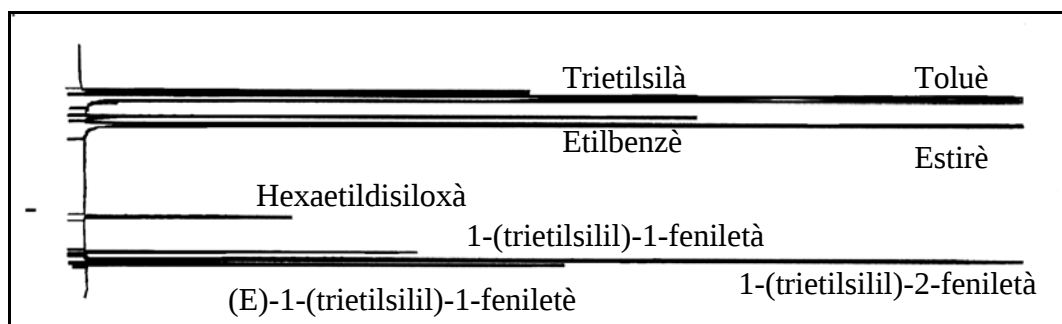


Figura 6.7: Cromatograma típic d'un experiment d'hidrosililació.

Les dades obtingudes amb aquesta tècnica han estat comparades amb les dades obtingudes amb un cromatògraf de gasos connectat a un detector de masses (ionització electrònica) que han confirmat les assignacions.^{11, 12} (Figures A31, A 32 i A35-A38 de l'annex)

Pics rellevants en GC-masses; m/e (intensitat relativa):

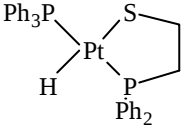
1-(Trietilsilil)-1-feniletà: 220 (7) M^+ , 191 (2) $(M-Et)^+$, 115 (97) $(Et_3Si)^+$, 87 (100), 59 (29)

(EtSiH₂)⁺.

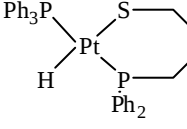
1-(Trietilsilil)-2-feniletà: No es detecta M⁺, 191 (100) (MEt)⁺, 163 (44), 135 (19), 107 (12) (M-Et₃Si)⁺, 87 (89) (Et₂SiH)⁺, 59 (37) (EtSiH₂)⁺.

(E)-1-(Trietilsilil)-2-feniletè: 218 (11) M⁺, 189 (100) (MEt)⁺, 161 (77), 159 (29), 133 (44), 131 (53).

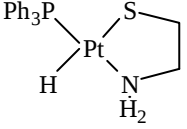
Resultats Obtinguts:

Catalitzador: 1  Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H11	-	-	50	7	-	-	-	-	-	Inactiu
H12	-	-	70	7	<2	-	-	-	-	
H13	2	-	70	7	<2	-	-	-	-	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació dehidrogenativa, (E)-1-(trietsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hydrosililació lineal, 1-(trietsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Catalitzador: 2  Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H21	-	-	70	6	88.73	38.62	5.34	56.04	89:11	
H22	2	-	70	7	87.45	40.73	5.44	53.83	90:10	
H23	-	-	90	5	97.51	22.79	3.92	73.30	90:10	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació dehidrogenativa, (E)-1-(trietsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hydrosililació lineal, 1-(trietsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Catalitzador: 3  Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H31	-	-	50	10	71.69	22.25	8.08	69.67	93:7	

11 silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H111	-	-	70	5	91.87	29.95	4.86	65.19	92:8	
H112	2	-	70	7	85.40	26.07	5.13	68.8	93:7	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació dehidrogenativa, (E)-1-(trietsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Catalitzador: 12 [PtCl ₂ (cod)] Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H121	-	-	70	4	99.46	28.03	7.35	64.62	93:7	
H122	2	-	70	5	94.95	25.23	4.95	69.82	92:8	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació dehidrogenativa, (E)-1-(trietsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

Catalitzador: 13 [Pt(dba) ₂] Dissolvent: Toluè, 12 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.02 mmols. Relació cat/subs = 1/400. Silà: Et ₃ SiH. Relació silà/estirè: 2/1.										
	PPh ₃ (eq)	SnCl ₂ (eq)	T. (°C)	TR ^a	Conv. (%)	Hid ^b (%) ^c	Dehi ^d (%) ^c	HidroSi ^e (%) ^c	n:iso ^f	Observacions
H131	-	-	70	5	94.03	20.35	8.84	70.81	93:7	
H132	2	-	70	6	70.73	31.07	9.13	59.80	88:12	

(a): temps de reacció en dies; (b): Hidrogenació, etilbenzè; (c): Percentatge calculat respecte una conversió del 100 % (d): Producte de sililació dehidrogenativa, (E)-1-(trietsilil)-2-feniletè. (e) Productes d'hidrosililació lineal, 1-(trietsilil)-2-feniletà i ramificat, 1-(trietsilil)-1-feniletà; (f): relació entre els productes lineal (n) i ramificat (iso)

6.5 Determinació de l'excés enantiomèric en la reacció d'hidroformilació

La determinació dels excessos enantiomèrics del 2-fenilpropanal es porten a terme mitjançant cromatografia de gasos amb una columna capil·lar quiral amb un rebliment de β -ciclodextrines. La mostra s'injecta al cromatògraf immediatament després de finalitzar la reacció. Les proves prèvies per a la determinació dels temps de retenció dels isòmers òptics es va dur a terme amb la injecció d'una solució de 10 μ l de mescla racèmica de 2-fenilpropanal en 1 ml de toluè.

L'excés enantiomèric es calcula com:

$$ee = \frac{|R - S|}{R + S} \cdot 100$$

R i S són, respectivament, les quantitats detectades de
(2R)-Fenilpropanal i (2S)-Fenilpropanal

La identificació dels isòmers òptics es va dur a terme mitjançant la reducció dels aldehids a alcohols i per comparació amb els temps de retenció d'altres estudis.¹³ El procediment per reduir els aldehids ha estat el següent:

Immediatament després de finalitzar la reacció s'agafen 2 ml de mescla de reacció i s'afegeixen amb molta cura sobre una suspensió de 50 mg de LiAlH_4 en 5 ml de THF. Quan finalitza el desprendiment d' H_2 es destrueix l'excés d'hidrur d'alumini i liti, afegint MeOH fins que no s'observa desprendiment de gasos. S'afegeixen 10 ml d'una dissolució aquosa de HCl 0.5 M per destruir els alcoholats formats i es fan extraccions amb diclorometà (3x10 ml). S'asseca la fase orgànica amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. Per separar el complex de platí que resta en solució es dilueix el producte amb 0.5 ml de diclorometà i es passa per una petita columna amb silicagel, usant com a eluent acetat d'etil. S'evapora el dissolvent i l'oli resultant es dissol en 2 ml de diclorometà. Aquesta mostra és la que s'injecta al cromatògraf.

Les condicions de treball del cromatògraf han estat:

Pressió en cap de columna: 0.45 bars

Pressió exterior del gas portador: 5 atm d'He

Flux del gas portador en la columna: 0.7 ml/min

(2*R*)-Fenilpropanal: 10.06 min

Catalitzador: **5**

Dissolvent: Toluè, 40 ml. Olefina: Estirè. Catalitzador: 0.03 mols. Relació cat/subs = 1/400. Relació CO/H₂ = 1/1

	SnCl ₂ (eq)	PPh ₃ (eq)	T. (°C)	P tot. (bar)	TR ^a	Conv. (%)	Aldehids ^b (%)	Regio (n:iso)	ee ^c	Observacions
F56	5	-	80	100	24	7.02	6.37	42:58	14.51	
F57	5	-	100	70	24	27.73	24.88	52:48	17.52	
F58	5	-	100	100	24	30.65	28.07	44:56	14.74	
F510	5	-	100	100	24	31.53	30.51	45:55	12.83	CO:H ₂ =2:1
F511	5	-	100	100	24	35.09	34.80	47:53	16.56	CO:H ₂ =1:2
F514	5	5	80	70	24	3.94	3.46	80:20	17.66	
F518	5	5	80	100	24	2.86	2.36	75:25	19.87	
F519	5	5	100	70	24	17.70	16.26	82:18	15.83	

(a): temps de reacció en hores; (b): Conversió en aldehids; (c) excés enantiomèric

d'enantiòmer R.

-
- ¹: D. Perrin, W.L.F. Amargo, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, **1980**.
²: R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica. *Inorg.Syn.*, **1968**, 11, 105.
³: G. Cavinato, L. Toniolo. *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, 52, 39.
⁴: K. Moseley, P. M. Maitlis. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1974**, 169.
⁵: D. Drew, J.R. Doyle. *Inorg. Syn.*, **1972**, 13, 48.
⁶: Comercial (PGM Pty).
⁷: L. Malatesta, C. Cariello. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323.
⁸ Comercial (PGM Pty).
⁹: J. Chatt. R. Dilworth, J.A. Schmutz, J.A. Zubieta. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 10, 1595
¹⁰: G.K. Anderson, R. Kuman, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4064.
¹¹ Y.Seki, K.Takeshita, S.Murai, N.Sonoda, *J.Org.Chem.* **1986**, 51, 3890.
¹² A.Onopchenko, E.T. Sabourin, D.L. Beach *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5101.
¹³ : J.A. Pinilla Tesi doctoral: *Hidroformilació enantioselectiva d'estirè amb catalitzadors dinuclears de rodi i lligands ditiolat quirals*. Bellaterra, **1995**.

- 1.- S'ha demostrat que el tetrakis(trifenilfosfina)platí(0) reacciona amb fosfinotols i aminotols per donar, via addició oxidativa assistida per quelatació, els corresponents hidrurs complexos fosfinotolat i aminotolat. Utilitzant dos equivalents del lligand fosfinotolat s'obtenen els corresponents complexos bis(fosfinotolat).
- 2.- Els complexos sintetitzats són altament asimètrics. En algun cas contenen només el pla de la molècula i en d'altres aquest pla és destruït mitjançant un lligand més ramificat per donar complexos amb simetria C_1 .
- 3.- L'hidrur(2-difenilfosfinoetanotolat)(trifenilfosfina)platí(II) presenta en solució un equilibri entre l'isòmer que té els lligands aniònics en *cis*, i per tant, els grups voluminosos també en *cis*, i el que té els lligands aniònics en *trans*, essent el majoritari aquest segon.
- 4.- L'hidrur(3-trifenilfosfinopropanotolat)(trifenilfosfina)platí(II) presenta en solució un equilibri entre les conformacions de bot oblicu i cadira. Cadascuna d'elles es presenta en dues formes que són enantiòmers entre sí.
- 5.- Els complexos aminotolats es poden preparar amb els lligands cisteamina i els èsters etílic i metílic de la cisteïna. Quan el lligand està impedit estèricament o electrònicament, com és el cas dels lligands N,N-dimetilcisteamina o l'èster metílic de la penicilamina, la reacció no té lloc i es recuperen els productes de partida.
- 6.- Un factor important en la formació dels complexos és la quelatació del lligand. Quan és prou àcid com per addicionar-se oxidativament però està impedit per quelatar-se, s'obté un hidrur complex amb dues trifenilfosfines i el lligand sense quelatar.
- 7.- Els lligands fosfinotolats han demostrat una millor naturalesa coordinativa que els aminotolats. Degut a aquesta característica poden obtenir-se complexos bis(fosfinotolat) i en canvi no s'obtenen complexos bis(aminotolat).
- 8.- L'estructura de raig-X del complex bis(2-difenilfosfinoetanotolat)níquel(II) confirma la planaritat dels quatre àtoms als que l'àtom metàl·lic està coordinat i també la posició *trans* dels lligands aniònics i, per tant, la posició *trans* dels lligands neutres voluminosos.
- 9.- Els intents per cristal·litzar el complex bis(2-difenilfosfinoetanotolat)platí (II) han resultat en l'obtenció de monocristalls d'un producte minoritari dímer amb pont difenilfosfur [Pt(μ -

$\text{PPh}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$. L'estructura de raigs-X d'aquest compost demostra la geometria cis de la molècula i la planaritat, tant de la coordinació al voltant del metall com de la unitat pont Pt_2P_2 .

10.- Els compostos sintetitzats han demostrat ser precursors actius de catalitzador en la reacció d'hidroformilació de l'estirè quan s'ha utilitzat SnCl_2 com a cocatalitzador. En absència de cocatalitzador s'ha observat hidrogenació del substrate en alguns casos i en d'altres no s'ha observat reacció.

11.- S'han realitzat assajos catalítics modificant variables com la presència de cocatalitzador, lligand auxiliar, temps de reacció, temperatura, pressió total i pressions parcials de CO i H_2 , observant-se que aquests factors influencien la químic i la regioselectivitat de la reacció.

12.- Els assajos realitzats demostren que els complexos aminotiolat són més actius en la reacció d'hidroformilació que els complexos fosfinotiolat. S'ha observat que, per aquests darrers, la longitud del cicle quelat influencia la seva reactivitat.

13.- Quan s'ha utilitzat un compost asimètric com a precursor de catalitzador l'enantioselectivitat del procés s'ha mostrar baixa, observant-se excessos enantiomèrics de fins un 20%.

14.- A excepció del complex amb el lligand 2-(difenilfosfino)etanotiolat la resta de complexos s'han mostrat actius en la reacció d'hidrosililació i de sililació deshidrogenativa de l'estirè amb trietilsilà, obtenint-se resultats comparables a d'altres catalitzadors clàssics de Pt(II).

15.- S'han realitzat assajos a diferents temperatures, observant-se, en tots els casos, una gran regioselectivitat vers els productes lineals.

16.- Els complexos amb lligand aminotiolat tenen una reactivitat major que els fosfinotiolat. Per aquests darrers, la longitud de la cadena quelatant té prou importància com perquè el complex amb un cicle quelat de cinc membres sigui inactiu en aquesta reacció, mentre que el complex amb un cicle quelat de sis membres es mostra actiu.

IV. ANNEXOS

ANNEX**A**

**CONJUNTS
ORDINARIS**

Tots els objectes del nostre pensament es consideren ben definits si tenim un criteri que ens permeti afirmar si dos d'aquests objectes x i y són iguals o diferents. Escriurem

A) $x=y$ (iguals) B) $x \neq y$ (diferents).

El concepte d'igualtat entre objectes s'ha d'entendre de la següent manera: . Per exemple, el resultat d'eleva 2 al quadrat li diem x , el resultat de dividir 8 per 2 li diem y , llavors les regles de l'aritmètica ens asseguruen que $x=y$.

Cantor¹ defineix un conjunt com: .

¹ CANTOR, G. *Gesammelte Abhandlungen*. Ed. Springer. Berlín. 1932. p.282.

Aquesta noció primària de conjunt donada per Cantor és molt àmplia, fet que ens porta a algunes paradoxes com la coneguda paradoxa de Russell²:

La resposta a aquesta pregunta pot ser “sí” o “no”. Si contestem que “sí”, estem afirmant que A està contingut en A , és a dir, que A és un element d' A , però això està en contradicció amb la definició donada del conjunt A , atès que aquest conjunt està format per tots els conjunts que no es contenen a ells mateixos. Si contestem que “no”, aleshores A no està contingut en A . D'altra banda, per la pròpia definició del conjunt A , aquest és un element del conjunt, la qual cosa és absurda. Concloem, doncs, que la pregunta plantejada no admet cap de les respostes anteriors.

Deixant de banda aquesta paradoxa i altres anàlogues a ella, observem que el concepte de conjunt donat per Cantor és suficientment general i simple per als conjunts que nosaltres utilitzarem, però perquè no doni lloc a confusió, tindrem en compte els següents tres punts:

- 1) Donat un objecte qualsevol, podem decidir si pertany o no pertany al conjunt.
- 2) Tots els elements que constitueixen un conjunt són diferents.
- 3) Un element d'un conjunt no pot ser el propi conjunt.

² RUSSELL, B.; WHITEHEAD, A.N. *Principia Mathematica*. Cambridge. 1910-1913. Tom I, Vol 3. pàg.40.

A.1 GENERALITATS SOBRE CONJUNTS ORDINARIS

A.1.1 DEFINICIÓ DE CONJUNT

Per definir un conjunt haurem de precisar quins són tots i cadascun dels seus objectes que el formen i això es pot fer essencialment de dues maneres diferents:

1) **PER EXTENSIÓ:** anomenant cadascun dels elements del conjunt. Per exemple, el conjunt A format per tots els nombres naturals parells compresos entre 1 i 9, escriurem

$$A=\{2, 4, 6, 8\}$$

Quan un conjunt ve definit per extensió, per saber si un objecte determinat pertany o no a aquest conjunt, només ens cal observar si ha estat nombrat o no entre els elements del conjunt. Aquesta definició per extensió, tot i ser la més natural, no sempre és l'adequada.

Si per exemple ens demanessin que definíssim el conjunt de totes les persones que viuen a Catalunya en un cert període de temps, és evident que el podríem donar enumerant tots i cadascun dels seus elements, però això comportaria un cost important de temps i una dificultat afegida degut a la freqüència de naixements, defuncions, immigracions i emigracions que es produeixen durant aquest període de temps.

2) **PER COMPRESIÓ:** enunciant una propietat que la compleixin tots els elements del conjunt i només ells. Podem dir que aquesta propietat és la propietat característica del conjunt. Si designem per p aquesta propietat, podem escriure el conjunt A de la següent manera:

$$A=\{x / x \text{ compleix la propietat } p\}$$

Per exemple, el conjunt A de tots els punts del pla situats sobre la circumferència de centre l'origen i de radi unitat, l'expressarem com

$$A=\{(x,y) / x^2+y^2=1\}$$

La definició per comprensió és l'única possible si el conjunt té infinits elements. Notem que en una definició d'un conjunt per comprensió per saber si un objecte pertany al conjunt, és suficient veure si compleix la propietat característica del conjunt.

Per indicar que x és un element dels que constitueixen el conjunt A , utilitzarem el símbol $x \in A$, anomenat *signe de pertinença* i llavors escriurem $x \in A$. Quan x no sigui un dels objectes que formen el conjunt A , escriurem $x \notin A$.

A.1.2 CONJUNTS BUIT I UNIVERSAL

1) **CONJUNT BUIT:** Definim el conjunt buit i el representem per $\emptyset$ com aquell conjunt que no té cap element:

$$\emptyset = \{ x / x \neq x \}$$

Aquesta definició ens porta a una situació compromesa amb la definició de conjunt segons Cantor, ja que hem dit que un conjunt és una agrupació d'objectes i ara no tenim objectes per agrupar i, per tant, no podem construir el conjunt. Per evitar aquest problema hauríem d'entrar en la teoria axiomàtica de classes de Zermelo, que, com ja hem dit anteriorment, no és l'objectiu d'aquest treball analitzar aquest tipus de qüestions. Per tant, aquesta definició l'entendrem des d'un punt de vista totalment intuïtiu.

No obstant això, la introducció del conjunt buit portarà, com ja anirem comprovant al llarg d'aquest annex, molts avantatges.

2) **CONJUNT UNIVERSAL:** En les aplicacions de la teoria de conjunts, és important utilitzar un conjunt que contingui tots els elements que formen els conjunts que es fan servir en cada cas. Aquest conjunt, format per tots els subconjunts que són objecte d'estudi li direm conjunt universal o també *referencial* i el representarem generalment per E . Podem dir que el referencial ens proporciona l'àmbit en què opera aquesta teoria.

A.1.3 OPERACIONS ENTRE CONJUNTS

1) **INCLUSIÓ DE CONJUNTS:** Direm que un conjunt B està *inclòs* en un conjunt A quan tots els elements de B pertanyen a la vegada a A i, en aquest cas, escriurem

$$B \subseteq A \quad (\forall x \in B \Rightarrow x \in A)$$

Sinònims de B està inclòs en A són per exemple que B és una part d'A, que B és un subconjunt d'A o que A conté a B.

Si B està inclòs en A i existeix almenys un element d'A que no pertany a B, direm que es tracta d'una *inclusió estricta*, a diferència de l'anterior que li diem *inclusió àmplia*. Escriurem

$$B \subset A$$

Considerem totes les parts d'un conjunt A, les quals defineixen un nou conjunt anomenat *conjunt de les parts* d'A que designarem per $P(A)$. Així doncs, tenim que

$$B \subseteq A \Rightarrow B \in P(A)$$

Cal no confondre els símbols de pertinença i d'inclusió. Així, per exemple, si a és un element d'A, aleshores

$$a \in A \quad \{a\} \subseteq A \quad \{a\} \in P(A) \quad \{\{a\}\} \subseteq P(A)$$

Notem que per qualsevol conjunt A, es verifica

$$\emptyset \in P(A) \quad i \quad A \in P(A)$$

2) **IGUALTAT DE CONJUNTS:** Direm que dos *conjunts* són *iguals* i escriurem $A=B$ si tenen els mateixos elements. En conseqüència, deduïm que cadascun d'ells haurà d'estar contingut en l'altre:

$$A=B \quad (A \subseteq B \quad i \quad B \subseteq A)$$

En cas contrari, és a dir si no són iguals, direm que els *conjunts* són *diferents* i escriurem $A \neq B$.

3) **INTERSECCIÓ DE CONJUNTS:** Donats dos conjunts A i B d'un mateix referencial E s'anomena *intersecció*, i es designa per $A \cap B$, el conjunt descrit pels elements comuns a A i B. És a dir,

$$A \cap B = \{x \in E / x \in A \text{ i } x \in B\}$$

Quan la intersecció de dos conjunts A i B és buida, direm que A i B són dos *conjunts disjunts*.

4) **UNIÓ DE CONJUNTS:** S'anomena *unió* de dos conjunts A i B d'un mateix referencial E i es designa per $A \cup B$, el conjunt dels elements que pertanyen almenys a un dels dos conjunts. Per tant,

$$A \cup B = \{x \in E / x \in A \text{ o } x \in B\}$$

5) **COMPLEMENTACIÓ D'UN CONJUNT:** Donat un conjunt A d'un referencial E, s'anomena *complementari* d'A i es representa per A' el conjunt format per tots els elements del referencial que no pertanyen al conjunt A. Simbòlicament

$$A' = \{x \in E / x \notin A\}$$

A.1.4 PROPIETATS DE LES OPERACIONS CONJUNTISTES

Si A, B i C són tres conjunts qualssevol d'un referencial E, llavors es verifiquen les següents propietats, totes elles de demostració immediata:

1) **COMMUTATIVA:**

$$A \cap B = B \cap A \qquad A \cup B = B \cup A$$

2) **ASSOCIATIVA:**

$$(A \cap B) \cap C = A \cap (B \cap C) \qquad (A \cup B) \cup C = A \cup (B \cup C)$$

3) IDEMPOTENT:

$$A \leftrightarrow A = A \qquad A \approx A = A$$

4) DISTRIBUTIVA:

$$A \leftrightarrow (B \approx C) = (A \leftrightarrow B) \approx (A \leftrightarrow C) \qquad A \approx (B \leftrightarrow C) = (A \approx B) \leftrightarrow (A \approx C)$$

5) ABSORCIÓ:

$$A \approx (A \leftrightarrow B) = A \qquad A \leftrightarrow (A \approx B) = A$$

6) LLEIS DE MORGAN:

$$(A \leftrightarrow B)' = (A') \approx (B') \qquad (A \approx B)' = (A') \leftrightarrow (B')$$

7) PRINCIPI DEL TERÇ EXCLÒS:

$$A \leftrightarrow (A)' = \emptyset$$

8) PRINCIPI DE NO-CONTRADICCIÓ:

$$A \approx (A)' = E$$

Les propietats associatives de la intersecció i de la unió ens permeten escriure $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ i $A \approx B \approx C$, és a dir, podem prescindir dels parèntesis. Per tant, juntament amb la propietat commutativa, podem definir la intersecció i la unió de més de dos conjunts sense necessitat d'establir un determinat ordre per a la realització d'aquestes operacions.

A més, el principi del terç exclòs comporta que no existeix cap element que sigui d'un conjunt i del seu complementari alhora. Quant al principi de no-contradicció ens afirma que els elements d'un conjunt i els del seu complementari són tots els elements del referencial.

Aquests dos principis són molt importants per a nosaltres, tal com veurem en el proper tema.

A.2 RELACIONS ENTRE CONJUNTS

A.2.1 PRODUCTE CARTESIÀ

1) **PARELLA ORDENADA:** Siguin dos conjunts qualssevol A i B diferents del conjunt buit. Donats x i y elements d'A i d'B, respectivament, definim la *parella ordenada* de primer element x i segon element y i la representem per (x, y) com el conjunt

$$(x, y) = \{\{x\}, \{x, y\}\}$$

TEOREMA A.1. CARACTERITZACIÓ DE LA IGUALTAT DE PARELLES ORDENADES

Demostració: Resulta de les següents equivalències

$$(x, y) = (z, t) \quad \{\{x\}, \{x, y\}\} = \{\{z\}, \{z, t\}\}$$

$$\{x\} = \{z\} \text{ i } \{x, y\} = \{z, t\} \quad x = z \text{ i } \{x, y\} = \{z, t\}$$

$$x = z \text{ i } \{x, y\} = \{x, t\} \quad x = z \text{ i } y = t. \rightarrow$$

2) **PRODUCTE CARTESIÀ DE CONJUNTS:** Donats dos conjunts A i B, s'anomena *producte cartesià* d'A per B i es representa per $A \times B$ el conjunt que té com a elements totes les parelles ordenades de primer element x pertanyent al conjunt A i segon element y pertanyent al conjunt B. Matemàticament,

$$A \times B = \{(x, y) / x \in A \text{ i } y \in B\}$$

Les definicions de parella ordenada i de producte cartesià de dos conjunts es poden generalitzar al cas d'un número finit de conjunts $A_1, A_2, \dots, A_n$ de la següent manera:

Donats $x_1 \in A_1, x_2 \in A_2, \dots, x_n \in A_n$, definim la *n-tupla* de primer element x_1 , de segon element x_2 , ..., i d'enèsim element x_n com el conjunt definit per recurrència per:

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) = ((x_1, x_2, \dots, x_{n-1}), x_n)$$

Observem que el producte cartesià d'aquests conjunts és el conjunt format per totes les possibles n-tuples; és a dir,

$$A_1 \times A_2 \times \dots \times A_n = \{(x_1, x_2, \dots, x_n) / x_i \in A_i, x_1 \in A_1, x_2 \in A_2, \dots, x_n \in A_n\}$$

En el cas particular que $A_1 = A_2 = \dots = A_n = A$, el producte cartesià el representem per A^n i tenim

$$A^n = \{(x_1, x_2, \dots, x_n) / x_i \in A \text{ } i=1,2,\dots,n\}.$$

A.2.2 RELACIONS BINÀRIES

En el llenguatge ordinari diem que dos elements estan relacionats quan aquests compleixen una determinada propietat. Així, donada una propietat, hi haurà parelles d'objectes que la compliran.

1) **RELACIÓ BINÀRIA:** Donats dos conjunts A i B , diferents del conjunt buit, una *relació binària* R entre A i B és qualsevol subconjunt del producte cartesià d' A per B . Simbòlicament,

$$R \subseteq A \times B$$

Per indicar que dos elements estan relacionats per R ho escriurem xRy . Per tant,

$$(x,y) \in R \iff xRy$$

Si succeix que $A=B$ direm que R és una relació en A .

2) **COMPOSICIÓ DE RELACIONS:** Donats tres conjunts A , B i C diferents del buit, R una relació binària entre A i B , i S una relació binària entre B i C , definim la relació *composició* SoR entre A i C com el subconjunt d' $A \times C$ definit com

$$SoR = \{(x, z) \in A \times C / \exists y \in B (x, y) \in R \text{ i } (y, z) \in S\}$$

És a dir,

$$x(SoR)z \iff \exists y \in B \text{ tal que } xRy \text{ i } yRz$$

3) **RELACIÓ INVERSA:** Donada una relació R entre els conjunts A i B , construïm a partir d'ella una altra relació R^{-1} en el conjunt $B \times A$ que li direm *relació inversa* d' R i que ve definida per

$$R^{-1} = \{(y, x) \in B \times A \mid (x, y) \in R\}$$

o bé

$$yR^{-1}x \iff xRy$$

4) **DOMINI I RECORREGUT D'UNA RELACIÓ:** Si R és una relació definida en $A \times B$ el *domini* d' R , denotat per $\text{Dom}(R)$, es defineix com

$$\text{Dom}(R) = \{x \in A \mid (x, y) \in R \text{ per qualsevol } y \in B\}$$

D'altra banda, el *recorregut* d'una relació R , denotat per $\text{Rec}(R)$, es defineix com

$$\text{Rec}(R) = \{y \in B \mid (x, y) \in R \text{ per qualsevol } x \in A\}$$

5) **RELACIÓ D'EQUIVALÈNCIA:** Una relació R definida en un conjunt A direm que és una *relació d'equivalència* si compleix les tres propietats següents:

1. Reflexiva: $\forall x \in A \quad xRx$
2. Simètrica: $\forall x, y \in A \quad xRy \implies yRx$
3. Transitiva: $\forall x, y, z \in A \quad xRy \text{ i } yRz \implies xRz$

5) **CLASSE D'EQUIVALÈNCIA I CONJUNT QUOCIENT:** Donat un conjunt A i una relació d'equivalència R definida en A , anomenem *classe d'equivalència* d'element " a " al següent conjunt

$$[a] = \{x \in A \mid xRa\}$$

Al conjunt format per totes les classes d'equivalència li direm *conjunt quocient* i el denotarem per A/R , és a dir,

$$A/R = \{[a] \mid [a] \text{ és una classe d'equivalència}\}$$

6) **RELACIÓ DE PREORDRE:** Una relació binària $\leq$ definida en un conjunt A direm que és una *relació de preordre* si verifica les propietats reflexiva i transitiva. A la parella $(A, \leq)$ l'anomenem *conjunt preordenat*.

7) **RELACIÓ D'ORDRE:** Una relació binària $\leq$ definida en un conjunt A diem que és una *relació d'ordre* si verifica les propietats:

$$1. \text{ Reflexiva: } \forall x \in A \quad x \leq x$$

$$2. \text{ Antisimètrica: } \forall x, y \in A \quad \text{si } x \leq y \text{ i } y \leq x \quad x = y$$

$$3. \text{ Transitiva: } \forall x, y, z \in A \quad \text{si } x \leq y \text{ i } y \leq z \quad x \leq z$$

A la parella $(A, \leq)$ l'anomenem *conjunt ordenat*.

8) **ELEMENTS COMPARABLES:** Donat un conjunt ordenat $(A, \leq)$, diem que x, x' d' A són dos *elements comparables* si es verifica que $x \leq x'$ o bé que $x' \leq x$.

Si tots els elements d'un conjunt ordenat són comparables, diem que A és un *conjunt totalment ordenat*. En cas contrari, direm que A és un *conjunt parcialment ordenat*.

9) **COTA SUPERIOR:** Donat un conjunt ordenat $(E, \leq)$ i un subconjunt ordenat $(A, \leq)$ d' E diem que un element $a \in E$ és una *cota superior* d' A si es compleix que

$$x \in A \quad x \leq a$$

Observem que qualsevol $b \in E$ tal que $a \leq b$ també serà una cota superior d' A . Conseqüentment, un conjunt ordenat pot tenir més d'una cota superior.

Si A té almenys una cota superior, diem que A és un *conjunt acotat superiorment*.

Si un conjunt A està acotat superiorment, a la més petita de les seves cotes superiors li diem el *suprem* del conjunt A , simbolitzat per $\sup(A)$. Així, a és suprem si compleix les condicions següents:

1. El suprem a és una cota superior d' A .
2. Si b és una cota superior d' A i $b \leq a$, llavors $a=b$.

En cas que $a=\sup(A)$ A , direm que " a " és el *màxim* d' A .

10) **COTA INFERIOR:** Donat un conjunt ordenat $(E, \leq)$ i un subconjunt ordenat $(A, \leq)$ d' E diem que un element $a \in E$ és una *cota inferior* d' A si es compleix que

$$x \in A \quad a \leq x$$

Observem, igual que en el cas anterior de cota superior, que un conjunt A pot tenir més d'una cota inferior. Si A té almenys una cota inferior, diem que A és un conjunt *acotat inferiorment*.

Si un conjunt A està acotat inferiorment, a la més gran de les seves cotes inferiors li diem l'*ínfim* del conjunt A . És a dir, serà $a=\inf(A)$ si compleix les dues condicions següents:

1. L'ínfim a és una cota inferior d' A .
2. Si b és una cota inferior d' A i $a \leq b$, llavors $a=b$.

En cas que $a=\inf(A)$ A , direm que " a " és el *mínim* d' A .

A.3 APLICACIONS ENTRE DOS CONJUNTS

A.3.1 CONCEPTE D'APLICACIÓ

Considerem dos conjunts A i B diferents del buit i una relació f entre A i B . Diem que f és una *aplicació* entre A i B si f verifica les dues condicions següents:

$$1. \text{Dom}(f)=A$$

$$2) \forall y, z \in B \text{ tal que } (x, y) \in f \text{ i } (x, z) \in f \text{ per algun } x \in A, \text{ llavors } y=z.$$

Intuïtivament podem dir que una aplicació entre A i B és una llei (relació) tal que a cada element $x \in A$ se li associa un i només un element $y \in B$.

Seguint la nomenclatura habitual, a un element arbitrari $x \in A$ l'anomenem *variable*, *original* o *argument* de l'aplicació f i l'únic element $y \in B$ que està relacionat amb x l'anomenem *imatge* d' x per f i el denotem per $f(x)$. Al conjunt de totes les imatges del conjunt A l'anomenem *conjunt imatge* d' A i el denotem per $f(A)$ o $\text{Im}(f)$.

Per designar una funció d'una manera simplificada utilitzem la següent notació:

$$f: A \rightarrow B$$

$$x \rightarrow f(x)=y$$

A més, donada l'aplicació $f: A \rightarrow B$, anomenem *graf* de l'aplicació f el conjunt $G(f)$ definit per

$$G(f)=\{(x, y) \in A \times B / y=f(x)\}$$

Notem que el conjunt anterior és igual al

$$G(f)=\{(x, f(x)) \in A \times B\}$$

A.3.2 ANTIIMATGE D'UN ELEMENT

Sigui $f: A \rightarrow B$ una aplicació. Per la definició d' f , sabem que tot element $x \in A$ té una i només una imatge en B . Ara bé, donat un element en B , poden presentar-se qualsevol de les següents possibilitats:

1. Que no sigui imatge de cap element d' A .
2. Que sigui imatge d'un únic element d' A .
3. Que sigui imatge de més d'un element d' A .

El conjunt de tots els elements d'A que tenen per imatge l'element y B rep el nom d'*antiimatge* d'y i es denota per $f^{-1}(y)$, és a dir, expressat matemàticament

$$f^{-1}(y) = \{x \in A \mid f(x) = y\}$$

En general, si $B_1 \subseteq B$, l'antiimatge del conjunt B_1 serà

$$f^{-1}(B_1) = \{x \in A \mid f(x) \in B_1\}$$

A.3.3 TIPUS D'APLICACIONS

1. **APLICACIÓ INJECTIVA.** Sigui $f: A \rightarrow B$ una aplicació. Direm que f és *injectiva* si i només si

$$\forall x, x' \in A, f(x) = f(x') \implies x = x'$$

2. **APLICACIÓ EXHAUSTIVA.** Direm que l'aplicació f és *exhaustiva* si i només si

$$\forall y \in B, \exists x \in A \text{ tal que } f(x) = y$$

3. **APLICACIÓ BIJECTIVA.** Direm que f és una aplicació *bijectiva* si i només si és injectiva i exhaustiva.

A.3.4 COMPOSICIÓ D'APLICACIONS

1) **APLICACIÓ COMPOSTA:** Donades les aplicacions $f: A \rightarrow B$ i $g: B \rightarrow C$, a l'aplicació $h: A \rightarrow C$ definida per a tot x d'A com

$$h(x) = g[f(x)]$$

s'anomena *aplicació composta* de les aplicacions f i g i la representem per $g \circ f$. Llavors, per a tot x d'A, es verifica

$$h(x) = (g \circ f)(x) = g[f(x)]$$

2) APLICACIÓ INVERSA: Sigui $f: A \rightarrow B$ una aplicació bijectiva entre els conjunts A i B:

$$f: A \rightarrow B$$

$$x \rightarrow f(x)=y$$

Aleshores, l'aplicació $f^{-1}: B \rightarrow A$ definida per a tot y de B com

$$f^{-1}(y)=x \quad f(x)=y$$

l'anomenem *aplicació inversa* de l'aplicació f.

Notem que la condició de què f sigui una aplicació bijectiva és per assegurar que f^{-1} sigui també una aplicació.

A.3.5 FUNCIO CARACTERÍSTICA D'UN CONJUNT

Sigui E un referencial i A un subconjunt qualsevol d'E. A la funció

$$\mu_A: E \rightarrow \{0, 1\}$$

$$x \rightarrow \mu_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in A \\ 0 & \text{si } x \notin A \end{cases}$$

se l'anomena *funció característica* del conjunt A.

Observem que donat un referencial E, qualsevol dels seus subconjunts queda perfectament determinat donant el graf de la seva funció característica:

$$G(\mu_A) = \{ (x, \mu_A(x)) \mid x \in E \}$$

TEOREMA A.2. E és un referencial i A i B són dos subconjunts d'E, es verifiquen les set propietats següents

$$1. \forall x \in E \quad \mu_E(x)=1 \quad 2. \forall x \in E \quad \mu_{\emptyset}(x)=0$$

$$3. \mu_A \leq \mu_B \quad A \subseteq B$$

$$4. \mu_A = \mu_B \quad A=B$$

$$5. \mu_{A^c} = 1 - \mu_A$$

$$6. \mu_{A \leftrightarrow B} = \mu_A \cdot \mu_B$$

$$7. \mu_{A \approx B} = \mu_A + \mu_B - \mu_{A \leftrightarrow B} \gg$$

Demostració:

1. És evident que $\mu_E(x)=1$ per tot $x \in E$, atès que E conté tots els elements per definició de referencial.

2. Tenim que $\mu_\emptyset(x)=0$ perquè el conjunt buit no té cap element.

3. Suposem en primer lloc que $\mu_A \leq \mu_B$. Sigui $x \in A$, aleshores $\mu_A(x)=1$ i, per tant, $1 \leq \mu_B(x)$. Per definició de funció característica $\mu_B(x) \leq 1$. De les dues desigualtats deduïm que $\mu_B(x)=1$, llavors $x \in B$ i, consegüentment, $A \subseteq B$.

En segon lloc suposem que $A \subseteq B$. Prenent un element qualsevol $x \in E$, pot passar que $x \in A$ o que $x \notin A$. Si $x \in A$ tenim per hipòtesi que $x \in B$. Per tant, $\mu_B(x)=\mu_A(x)$.

Si $x \notin A$ hi ha dues possibilitats: $x \in B$ o $x \notin B$. Si $x \in B$, llavors $\mu_B(x)=1$, però $\mu_A(x)=0$ i així $\mu_A(x) < \mu_B(x)$. Si $x \notin B$, llavors $\mu_B(x)=0$, però $\mu_A(x)=0$ i així $\mu_B(x)=\mu_A(x)$. En qualsevol cas, $\mu_A(x) \leq \mu_B(x)$.

4. És una conseqüència immediata de l'apartat anterior.

5. Si $x \in A'$ $x \notin A$. Per tant, $\mu_{A'}(x)=1$ i $\mu_A(x)=0$, $\mu_{A'}(x)=1-0=1-\mu_A(x)$. Si $x \notin A'$ $x \in A$. Per tant, $\mu_{A'}(x)=0$ i $\mu_A(x)=1$, $\mu_{A'}(x)=1-1=1-\mu_A(x)$.

6. Si $x \in A \leftrightarrow B$, aleshores $x \in A$ i $x \in B$. Per tant, $\mu_{A \leftrightarrow B}(x)=1$, $\mu_A(x)=1$ i $\mu_B(x)=1$, i, consegüentment, $\mu_{A \leftrightarrow B}(x)=1=1-\mu_A(x)+\mu_B(x)$. Si $x \in A \leftrightarrow B$, aleshores $x \notin A$ o $x \notin B$. Per tant, $\mu_{A \leftrightarrow B}(x)=0$, $\mu_A(x)=0$ o $\mu_B(x)=0$. En tots els casos, $\mu_{A \leftrightarrow B}(x)=\mu_A(x)+\mu_B(x)-\mu_A(x)\mu_B(x)$.

7. Es dedueix de la següent cadena d'igualtats:

$$\begin{aligned} \mu_{A \approx B}(x) &= \mu_{(A \leftrightarrow B)'}(x) = 1 - \mu_{A \leftrightarrow B}(x) = 1 - \mu_A(x) + \mu_B(x) = \\ &= 1 - (1 - \mu_A(x))(1 - \mu_B(x)) = 1 - 1 + \mu_A(x) + \mu_B(x) - \mu_A(x)\mu_B(x) = \\ &= \mu_A(x) + \mu_B(x) - \mu_A(x)\mu_B(x). \rightarrow \end{aligned}$$

A.3.6 OPERACIÓ INTERNA

Donat un conjunt A diferent del conjunt buit, anomenem *operació interna* en A a qualsevol aplicació d' $A \times A$ en A tal que a cada parella (x, y) d'elements d' A se li associa un únic element z d' A :

$$f: A \times A \rightarrow A$$

$$(x, y) \rightarrow f(x, y) = z$$

Una operació interna la representem utilitzant un símbol, per exemple un asterisc que, situat entre els elements amb què opera, expressa el resultat de l'operació. És a dir, per expressar que z és el resultat d'operar x amb y , escrivim

$$z = x * y.$$

A.4 ESTRUCTURA DE RETICLE

A.4.1 RETICLE PER LES LLEIS DE SUPREM I ÍNFIM

Un conjunt ordenat $(A, \leq)$ diem que és un *reticle* si qualsevol subconjunt d' A format per dos elements x i y , té suprem i ínfim, els quals indiquem respectivament per

$$\sup\{x, y\} = x \Delta y \quad \inf\{x, y\} = x \nabla y$$

En un reticle $(A, \leq)$ es verifiquen les següents propietats, totes elles de demostració immediata, $\forall x, y, z \in A$:

- | | | |
|------------------|--|--|
| 1. IDEMPOTÈNCIA: | a) $x \Delta x = x$ | b) $x \nabla x = x$ |
| 2. COMMUTATIVA: | a) $x \Delta y = y \Delta x$ | b) $x \nabla y = y \nabla x$ |
| 3. ASSOCIATIVA: | a) $x \Delta (y \Delta z) = (x \Delta y) \Delta z$ | b) $x \nabla (y \nabla z) = (x \nabla y) \nabla z$ |
| 4. ABSORCIÓ: | a) $x \Delta (x \nabla y) = x$ | b) $x \nabla (x \Delta y) = x$ |

A.4.2 RETICLES DISTRIBUTIU I COMPLEMENTARI

1) **RETICLE DISTRIBUTIU:** Diem que $(A, \leq)$ és un *reticle distributiu* si verifica les propietats:

1. Distributiva de Δ respecte a $\wedge$: $x\Delta(y \wedge z)=(x\Delta y) \wedge (x\Delta z)$
2. Distributiva de $\wedge$ respecte a Δ : $x \wedge (y\Delta z)=(x \wedge y)\Delta(x \wedge z)$

2) **RETICLE COMPLEMENTARI:** Diem que un reticle $(A, \leq)$ és un *reticle complementari* si compleix la següent propietat:

Hi ha dos elements en A anomenats universal (1) i nul (0) de manera que $\forall x \in A \exists x' \in A$ (complementari d' x) que verifica

$$x\Delta x'=1 \quad x \wedge x'=0$$

Notem que si $(A, \leq)$ és un reticle complementari, llavors es verifiquen les següents propietats:

1. $x \wedge 0=0$
2. $x \wedge 1=x$
3. $x\Delta 0=x$
4. $x\Delta 1=1$
5. $((x'))'=x$

La seva demostració es dedueix directament de les definicions de suprem, ínfim i també pel fet de ser un reticle complementari.

TEOREMA A.3. $(A, \leq)$ és un reticle complementari i distributiu, es verifiquen les següents propietats anomenades lleis de Morgan: 1. $(x\Delta y)'=x' \wedge y'$ 2. $(x \wedge y)'=x'\Delta y'$ »

Demostració:

1. En efecte, tenim que

$$\begin{aligned} (x\Delta y)\Delta(x' \wedge y') &= (x\Delta y\Delta x') \wedge (x\Delta y\Delta y') = (1\vee y) \wedge (x\vee 1) = 1 \wedge 1 = 1 \\ (x\Delta y) \wedge (x' \wedge y') &= (x' \wedge y' \wedge x)\Delta(x' \wedge y' \wedge y) = (0 \wedge x)\Delta(0 \wedge y) = 0\Delta 0 = 0 \end{aligned}$$

2. Es demostra de forma similar al primer apartat. $\rightarrow$

A.4.3 RETICLE EN SENTIT ALGEBRAIC

Un reticle en sentit algebraic és un conjunt A amb dues operacions internes $*$ i $'$, és a dir, es verifica $\forall x, y \in A$,

$$x * y \in A \quad \text{i} \quad x *' y \in A$$

que compleixin les següents propietats:

- | | | |
|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1. IDEMPOTÈNCIA: | a) $x * x = x$ | b) $x *' x = x$ |
| 2. COMMUTATIVA: | a) $x * y = y * x$ | b) $x *' y = y *' x$ |
| 3. ASSOCIATIVA: | a) $x * (y * z) = (x * y) * z$ | b) $x *' (y *' z) = (x *' y) *' z$ |
| 4. ABSORCIÓ: | a) $x * (x *' y) = x$ | b) $x *' (x * y) = x$ |

TEOREMA A.4. EQUIVALÈNCIA DE LES DUES DEFINICIONS DE RETICLE

Demostració:

1. Suposem en primer lloc que A és un reticle en el sentit de les lleis de suprem i ínfim, i definim les operacions $*$ i $'$ de la següent manera, $\forall x, y \in A$:

$$x * y = x \Delta y \quad \text{i} \quad x *' y = x \vee y$$

És evident que les operacions anteriors són internes en A , atès que donat un subconjunt de dos elements d' A , el suprem i l'ínfim sempre pertanyen a A .

D'altra banda, les altres quatre propietats són justament les propietats que es dedueixen de la definició de reticle en el sentit que estem tractant.

2. Suposem en segon lloc que A és un reticle en sentit algebraic i definim en A la relació binària:

$$x \leq y \quad \text{si} \quad x * y = y$$

o, equivalentment, $x \leq y \quad \text{si} \quad x *' y = x$.

Suposem a continuació que $x*y=y$. Aleshores, per l'axioma d'absorció, $x*(x*y)=x$, resulta que $x*y=x$. De la mateixa manera, si $x*y=x$, deduïm que $x*y=y$.

Comprovem ara que la relació definida anteriorment és d'ordre. En efecte, és reflexiva: $\forall x \in A$ per l'axioma d'idempotència $x*x=x$ i, per tant, $x \leq x$. És antisimètrica: $\forall x, y \in A$ tal que $x \leq y$ i $y \leq x$. Per definició de $\leq$ tenim $x*y=y$ i $y*x=x$ i aplicant la propietat commutativa resulta $x=y$. És transitiva: $\forall x, y, z \in A$ tal que $x \leq y$ i $y \leq z$. Per definició de $\leq$ és $x*y=y$ i $y*z=z$ i, aleshores, $x*z=x*(y*z)=(x*y)*z=y*z=z$ i, per tant, $x \leq z$.

Resta per demostrar que tot subconjunt format per dos elements $\{x, y\}$ d' A té suprem i ínfim. Anem a demostrar que $x*y$ és el suprem de $\{x, y\}$.

En efecte, $x*y$ és una cota superior de $\{x, y\}$, atès que aplicant les propietats associativa i idempotent de reticle tenim $x*(x*y)=(x*x)*y=x*y$ i, per tant, $x \leq x*y$. Sigui z una cota superior de $\{x, y\}$ i $z \leq x*y$. Per ser z cota superior del conjunt $\{x, y\}$, tenim $x \leq z$ i $y \leq z$ i, per tant, $x*z=z$ i $y*z=z$.

D'altra banda, $z=x*z=x*(y*z)=(x*y)*z$ la qual cosa vol dir que $x*y \leq z$. Hem arribat, doncs, a $x*y \leq z$ i a $z \leq x*y$ i, com a conseqüència, tenim $x*y=z$.

D'una manera similar, provaríem que $x*y$ és l'ímfim del conjunt $\{x, y\}$. $\rightarrow$

A.4.4 EXEMPLES DE RETICLES

1) **EXEMPLE 1:** Considerem el conjunt $\Psi(E)$ de totes les funcions característiques d'un referencial E :

$$\Psi(E) = \{\mu_A / \mu_A : E \rightarrow \{0,1\}\}$$

A continuació definim en $\Psi(E)$ la relació

$$\mu_A \leq \mu_B \iff \forall x \in E \quad \mu_A(x) \leq \mu_B(x)$$

En aquest cas, tenim que $\sup\{\mu_A, \mu_B\} = \mu_A \Delta \mu_B = \mu_{A \approx B}$. En efecte, $\mu_A \leq \mu_{A \approx B}$ i $\mu_B \leq \mu_{A \approx B}$, atès que $A \subseteq A \approx B$ i $B \subseteq A \approx B$. Per tant, $\mu_{A \approx B}$ és cota superior del conjunt $\{\mu_A, \mu_B\}$.

Sigui μ_C una cota superior de $\{\mu_A, \mu_B\}$ i $\mu_C \leq \mu_{A \approx B}$. Com que μ_C és una cota superior de $\{\mu_A, \mu_B\}$, tenim $\mu_A \leq \mu_C$ i $\mu_B \leq \mu_C$. Per tant, $A \subseteq C$ i $B \subseteq C$ i aleshores $A \approx B \subseteq C$. $\mu_{A \approx B} \leq \mu_C$. Deduïm, doncs, que $\mu_{A \approx B} = \mu_C$, i així queda demostrat que $\mu_{A \approx B}$ és la més petita de les cotes superiors.

De la mateixa manera, es comprova que l'ínfim ens ve donat com $\inf\{\mu_A, \mu_B\} = \mu_A \mu_B = \mu_{A \leftrightarrow B}$.

També es compleixen els dos axiomes de distributivitat:

$$a) \mu_A \Delta (\mu_B \mu_C) = (\mu_A \Delta \mu_B) (\mu_A \Delta \mu_C)$$

$$b) \mu_A (\mu_B \Delta \mu_C) = (\mu_A \mu_B) \Delta (\mu_A \mu_C)$$

Observem, finalment, que $\forall \mu_A \Psi(E)$ existeix $\mu_{A'} \Psi(E)$ ($\mu_{A'} = 1 - \mu_A$) de manera que $\mu_A \Delta \mu_{A'} = \mu_{A \approx A'} = \mu_E$ i $\mu_A \mu_{A'} = \mu_{A \leftrightarrow A'} = \mu$.

Concloem que $(\Psi(E), \leq)$ és un reticle distributiu i complementari.

2) **EXEMPLE 2:** Sigui E el conjunt format pels divisors de 36:

$$E = \{1, 2, 3, 4, 6, 9, 12, 18, 36\}$$

Definim en E la següent relació:

$$\forall x, y \in E \quad x \leq y \iff \exists n \in \mathbb{N} - \{0\} \text{ tal que } y = n \cdot x$$

En aquest cas, prenent $\sup\{x, y\} = \text{mcm}(x, y)$ i $\inf\{x, y\} = \text{mcd}(x, y)$ resulta que E és un reticle en el sentit del suprem i l'ínfim. Observem que el número 2 no té complementari, per la qual cosa E no és un reticle complementari.

Podem definir el mateix reticle en el sentit algebraic, on les operacions internes en E ens vénen donades, $\forall x, y \in E$, per

$$x * y = \text{mcm}(x, y) \quad i \quad x *' y = \text{mcd}(x, y)$$

La relació d'ordre induïda per l'operació $*$ és

$$x \leq y \iff x * y = \text{mcm}(x, y) = y \iff \exists n \in \mathbb{N} - \{0\} \text{ tal que } y = n \cdot x$$

o, equivalentment, amb la operació $*$,

$$x \leq y \iff x * y = \text{mcd}(x, y) = x \iff \exists n \in \mathbb{N} - \{0\} \text{ tal que } y = n \cdot x.$$

A.5 RETICLE DEL CONJUNT DE PROPOSICIONS

A.5.1 RELACIONS DE DESIGUALTAT

En el conjunt Π de totes les proposicions lògiques definim dues relacions de la següent manera:

1) **PRIMERA RELACIÓ:** Relació $\leq$ respecte a la Δ , on $\forall p, q \in \Pi$, es té

$$p \leq q \iff p \Delta q = q$$

És fàcil veure que la relació anterior és d'ordre. En efecte:

1. REFLEXIVA: $\forall p \in \Pi$, $p \Delta p = p \implies p \leq p$.
2. ANTISIMÈTRICA: $\forall p, q \in \Pi$ tal que $p \leq q$ i $q \leq p \implies p \Delta q = q$ i $q \Delta p = p$ i per la propietat commutativa de la Δ concloem que $p = q$.
3. TRANSITIVA: $p, q \in \Pi$ tal que $p \leq q$ i $q \leq r \implies p \Delta q = q$ i $q \Delta r = r$. Per tant, $p \Delta r = p \Delta q \Delta r = q \Delta r = r \implies p \leq r$.

2) **SEGONA RELACIÓ:** Relació $\leq$ respecte a la $+$, on $\forall p, q \in \Pi$, es té

$$p \leq q \iff p + q = q$$

La relació anterior també és d'ordre i es demostra com en la primera relació.

TEOREMA A.5.

Demostració:

1. Suposem que les proposicions p i q estiguin relacionades per l'ordre respecte a Δ . Llavors

$$p \Delta q + q \quad ('p) ('q) + 'q \quad ('q) ('p) + 'q \quad 'q \text{ i } 'p$$

estan relacionats per l'ordre respecte a $\leq$ i així $('q) \leq ('p) \quad p \leq q$.

2. De la mateixa manera, es demostra si p i q estan relacionades per l'ordre respecte a $\leq$. $\rightarrow$

A.5.2 PROPOSICIONS LÒGICAMENT EQUIVALENTS

Donades dues proposicions p i q del conjunt Π , diem que estan relacionades, $p \circ q$, si i només si les dues proposicions són lògicament equivalents, és a dir, $\forall p, q \in \Pi$ es té

$$p \circ q \iff p + q$$

La relació anterior és clarament una relació d'equivalència en el conjunt de les proposicions Π . Representem per $[p]$ la *classe d'equivalència* de representant p

$$[p] = \{q \in \Pi \mid p + q\}$$

Com a casos particulars, simbolitzem per $[0]$ la classe que consta de les proposicions lògicament equivalents a la proposició p ($'p$) i per $[1]$ la classe de totes les proposicions lògicament equivalents a $p \Delta ('p)$.

Si $\Pi/+$ és el conjunt quocient, definim en $\Pi/+$ les següents operacions entre classes, $\forall [p], [q] \in \Pi/+$

$$[p] \Delta [q] = [p + q] \quad \text{i} \quad [p] [q] = [p \Delta q]$$

TEOREMA A.6.

$$[p] \leq [q] \iff p \leq q \text{ (} p \leq q \text{ o } p \Delta q \text{)}$$

és un conjunt ordenat.»

Demostració:

1. REFLEXIVA: $\forall [p] \in \Pi / + \quad p \leq p \quad p \leq p \quad p \leq p \quad [p] \leq [p]$.
2. ANTISIMÈTRICA: $\forall [p], [q] \in \Pi / +, \quad [p] \leq [q] \text{ i } [q] \leq [p] \implies p \leq q \text{ i } q \leq p \implies p = q \implies [p] = [q]$
3. TRANSITIVA: $\forall [p], [q], [r] \in \Pi / +, \quad [p] \leq [q] \text{ i } [q] \leq [r] \implies p \leq q \text{ i } q \leq r \implies p \leq r \implies [p] \leq [r]$. $\rightarrow$

TEOREMA A.7.

Demostració:

1. RETICLE: Per a qualssevol classes $[p], [q] \in \Pi / +$ definim

$$\sup\{[p], [q]\} = [p \Delta q] \quad \text{i} \quad \inf\{[p], [q]\} = [p \sqcap q]$$

Donades dues proposicions qualssevol p i q es verifica que $p \Delta (p \Delta q) = p \Delta q$ i $q \Delta (p \Delta q) = p \Delta q \implies [p] \leq [p \Delta q]$ i $[q] \leq [p \Delta q]$. Per tant, $[p \Delta q]$ és cota superior del conjunt $\{[p], [q]\}$.

Sigui $[r]$ una cota superior del conjunt $\{[p], [q]\}$ i sigui $[r] \leq [p \Delta q]$. Com que $[r]$ és una cota superior, tenim $[p] \leq [r]$ i $[q] \leq [r] \implies p \leq r$ i $q \leq r \implies p \Delta r \leq r$ i $q \Delta r \leq r \implies p \Delta q \Delta r \leq r \implies [p \Delta q] \leq [r]$.

Concloem que $[p \Delta q] = [r]$ i, per tant, $\sup\{[p], [q]\} = [p \Delta q]$.

Demostrarem a continuació que $\inf\{[p], [q]\} = [p \sqcap q]$. Donades dues proposicions qualssevol p i q es verifica que $p \sqcap (p \sqcap q) = p \sqcap q$ i $q \sqcap (p \sqcap q) = p \sqcap q \implies [p \sqcap q] \leq [p]$ i $[p \sqcap q] \leq [q]$. Per tant, $[p \sqcap q]$ és cota inferior del conjunt $\{[p], [q]\}$.

Si $[r]$ és una cota inferior del conjunt $\{[p],[q]\}$ i $[p\Delta q]\mathcal{E}[r]$ tenim $[r]\mathcal{E}[p]$ i $[r]\mathcal{E}[q]$ $r \leq p$ i $r \leq q$ $p \vee r \vee q$ $r \vee r$ $p \vee q$ $r \vee r$ $[r]\mathcal{E}[p \vee q]$.

Concloem que $[p \vee q]=[r]$ i, per tant, $\inf\{[p],[q]\}=[p \vee q]$.

2. DISTRIBUTIVITAT: Distributiva de Δ respecte a $\vee$. Per a qualssevol $[p],[q],[r]$ $\Pi/+$ tenim

$$[p]\Delta([q] \vee [r])=[p]\Delta[q \vee r]=[p\Delta(q \vee r)]=[p\Delta q] \vee [p\Delta r]$$

De manera similar es compleix la propietat distributiva de $\vee$ respecte a Δ :

$$[p] \vee ([q]\Delta[r])=[p] \vee [q\Delta r]=[p \vee (q\Delta r)]=[p \vee q]\Delta([p \vee r]).$$

3. COMPLEMENTARIETAT: Les dues classes $[0]=[p \vee ('p)]$ i $[1]=[p\Delta('p)]$ són, respectivament, els elements nul i universal del reticle i, donada una classe qualsevol $[p]$ existeix la classe $'[p]=[p]$, que verifica

$$'[p]\Delta[p]=[('p)\Delta p]=[1] \quad \text{i} \quad '[p] \vee [p]=[('p) \vee p]=[0]. \rightarrow$$

A.6 CONJUNTS CONVEXOS

A.6.1 CONCEPTE DE CONJUNT CONVEX

1) **SEGMENT**: Siguin dos elements qualssevol x i y d' $\mathbb{R}^n$. Geomètricament, el *segment* ens representa la porció de recta que uneix aquests dos punts el conjunt.

D'una manera més formal, el segment S és el conjunt de punts d' $\mathbb{R}^n$ tals que verifiquen:

$$S = \{ \alpha \cdot x + (1-\alpha)y \mid 0 \leq \alpha \leq 1 \} \subseteq \mathbb{R}^n$$

2) **CONJUNT CONVEX:** Un subconjunt $A \subset \mathbb{R}^n$ és un conjunt convex si per qualsevol parella d'elements x i y del conjunt A , el segment S que uneix aquests dos punts està contingut en A . És a dir,

$$\forall x, y \in A \quad S \subseteq A.$$

A.6.2 EXEMPLES DE CONJUNTS CONVEXOS

1) **EXEMPLE 1:** Sigui f una aplicació lineal d' $\mathbb{R}^n$ en $\mathbb{R}$ i $\lambda \in \mathbb{R}$. Llavors són conjunts convexos els conjunts:

$$H_\lambda = \{x \in \mathbb{R}^n / f(x) \leq \lambda\} \quad \text{i} \quad H_\lambda^* = \{x \in \mathbb{R}^n / f(x) \leq \lambda\}$$

En efecte, siguin $x_1, x_2 \in H_\lambda$ i considerem S el segment que uneix aquests dos punts i $z \in S$, $z = \alpha \cdot x_1 + (1 - \alpha) \cdot x_2$ i $0 \leq \alpha \leq 1$ $\alpha \in \mathbb{R}$. Per tant,

$$f(z) = f(\alpha \cdot x_1 + (1 - \alpha) \cdot x_2) = \alpha \cdot f(x_1) + (1 - \alpha) \cdot f(x_2) \leq \alpha \cdot \lambda + (1 - \alpha) \cdot \lambda = \lambda$$

Aleshores, $z = \alpha \cdot x_1 + (1 - \alpha) \cdot x_2 \in H_\lambda$ i, per tant, $S \subseteq H_\lambda$.

De la mateixa manera, es demostraria en l'altre conjunt.

2) **EXEMPLE 2:** El conjunt $A = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 / x^2 + y^2 \leq 1\}$ és convex. Observem que si fem $\bar{z} = (x, y)$, el conjunt A el podem escriure com

$$A = \{ \bar{z} \in \mathbb{R}^2 / \| \bar{z} \| \leq 1 \}$$

on recordem que $\| \bar{z} \| = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Per a dos elements qualssevol $\bar{z}_1, \bar{z}_2 \in A$ tenim $\| \bar{z}_1 \| \leq 1$ i $\| \bar{z}_2 \| \leq 1$, sigui S el segment que uneix els dos punts anteriors. Llavors un punt $\bar{z} \in S$ serà de la forma $\bar{z} = \alpha \cdot \bar{z}_1 + (1 - \alpha) \cdot \bar{z}_2$ on $0 \leq \alpha \leq 1$ i $\alpha \in \mathbb{R}$, d'on

$$\begin{aligned} \| \bar{z} \| &= \| \alpha \cdot \bar{z}_1 + (1 - \alpha) \cdot \bar{z}_2 \| \leq \| \alpha \cdot \bar{z}_1 \| + \| (1 - \alpha) \cdot \bar{z}_2 \| = \\ &= \alpha \cdot \| \bar{z}_1 \| + (1 - \alpha) \cdot \| \bar{z}_2 \| \leq \alpha \cdot 1 + (1 - \alpha) \cdot 1 = 1 \end{aligned}$$

A.6.3 PROPIETATS DELS CONJUNTS CONVEXOS

TEOREMA A.8.

Demostració:

1. Recordem que $A+B=\{x+y \mid x \in A \text{ i } y \in B\}$ i siguin $z_1 \in A+B$ i $z_2 \in A+B$ dos elements qualssevol d' $A+B$. Considerem S el segment que uneix aquests dos punts i prenem un element qualsevol $z \in S$ i $0 \leq \alpha \leq 1$ on $\alpha \in \mathbb{R}$. Aleshores, es verifica

$$\begin{aligned} z &= \alpha \cdot z_1 + (1-\alpha)z_2 = \alpha \cdot (x_1+y_1) + (1-\alpha)(x_2+y_2) = \\ &= \alpha \cdot x_1 + \alpha \cdot y_1 + (1-\alpha) \cdot x_2 + (1-\alpha) \cdot y_2 = \\ &= \alpha \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot x_2 + \alpha \cdot y_1 + (1-\alpha) \cdot y_2 \in A+B. \text{ Per tant, } S \subseteq A+B. \end{aligned}$$

2. Recordem que $k \cdot A = \{z = k \cdot x \mid x \in A \text{ i } k \in \mathbb{R}\}$ i siguin $z_1 \in k \cdot A$ i $z_2 \in k \cdot A$ dos elements qualssevol de $k \cdot A$. Considerem el segment S que uneix aquests dos punts i $z \in S$. Aleshores,

$$z = \alpha \cdot z_1 + (1-\alpha)z_2 = \alpha \cdot k \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot k \cdot x_2 = k \cdot [\alpha \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot x_2] \in k \cdot A.$$

Per tant, $S \subseteq k \cdot A$.

3. Recordem que $A \leftrightarrow B = \{x \in \mathbb{R}^n \mid x \in A \text{ i } x \in B\}$. Prenem dos elements qualssevol d'aquest conjunt $x_1 \in A \leftrightarrow B$ i $x_2 \in A \leftrightarrow B$ i considerem el segment S que uneix aquests dos punts. Si $z \in S$, aleshores per ser A i B convexas

$$z = \alpha \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot x_2 \in A \text{ i } z = \alpha \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot x_2 \in B$$

llavors, $z = \alpha \cdot x_1 + (1-\alpha) \cdot x_2 \in A \leftrightarrow B$ i per tant, $S \subseteq A \leftrightarrow B$. $\rightarrow$

TEOREMA A.9.

Demostració:

1. És evident que si A és un interval, aleshores A és convex per la pròpia definició d'interval.

2. Recíprocament, suposem que A és convex i siguin $a = \inf(A)$ (incloent el cas $a = -\infty$) i $b = \sup(A)$ (incloent el cas $b = +\infty$).

Si x és un element qualsevol d' $\mathbb{R}$ tal que $a < x < b$, aleshores $x \in A$. Si no fos així, per la definició d'ímfim i de suprem, existirien x_1 i x_2 pertanyents a A tals que $a < x_1 < x < x_2 < b$ i, per tant, el segment $S = \{\alpha \cdot x_1 + (1 - \alpha) \cdot x_2 \mid 0 \leq \alpha \leq 1\}$ no estaria contingut en A , i això contradiu el fet que A és convex. $\rightarrow$

ANNEX

B

EQUACIONS

DIFERENCIALS

I EN

DIFERÈNCIES

FINITES

L'origen de les equacions diferencials es pot considerar que comença amb els treballs de Newton (1642-1727) i de Leibniz (1646-1716). En efecte, l'11 de novembre de 1675 Leibniz va escriure la integral

$$\int y.dy = \frac{1}{2}.y^2$$

D'aquesta manera, sorgeix , no només la teoria de les equacions diferencials, sinó que també presenta la introducció del signe integral, una poderosa eina de càlcul que facilitarà l'estudi posterior del Càlcul Infinitesimal.

Els problemes que motivaren la resolució d'equacions diferencials foren l'estudi de la dinàmica puntual i alguns problemes geomètrics, conduint, a través dels mètodes del Càlcul Diferencial i Integral, als tipus més senzills d'equacions de primer i segon ordre.

Amb l'alemany Euler (1707-1783) la teoria de les equacions diferencials es transforma en una disciplina independent, amb les seves dues grans branques, que encara segueixen utilitzant-se, equacions diferencials ordinàries i en derivades parcials. El mètode que desenvoluparem a continuació en les equacions diferencials de segon ordre en coeficients constants fou publicat en un treball d'Euler l'any 1743.

A partir d'aquí hi hagué grans matemàtics com D'Alembert (1717-1783), Lagrange (1736-1813), Clairaut (1713-1765) i la família dels Bernouilli, que desenvoluparen alguns mètodes de resolució per alguns tipus particulars d'equacions diferencials. Així, per exemple, Lagrange va estudiar un procediment per reduir l'ordre d'una equació lineal homogènia d'ordre per mitjà del coneixement d'algunes solucions particulars.

El desenvolupament en el coneixement de les equacions diferencials ha anat evolucionant constantment fins a l'actualitat, en què matemàtics com Poincaré i Liapunov estudiaren l'estabilitat i els estats d'equilibri en els punts crítics. Les equacions diferencials surten de manera natural en la matemàtica de l'economia actual com ara el model de Philips, que tracta de la interacció de la inflació i l'atur, els models de creixement de Domar i de Solov, etc.

B.1 EQUACIONS DIFERENCIALS DE PRIMER ORDRE

B.1.1 CONCEPTES PREVIS

1) **DEFINICIÓ:** Una *equació diferencial de primer ordre* és una equació del tipus $f(t, y, y')=0$, on y és una funció desconeguda de la variable t i y' la derivada primera de la funció respecte de t .

Si és possible aïllar la y' en funció de t i de y , direm que l'equació diferencial està expressada en *forma normal*, és a dir:

$$y'=F(t,y)$$

2) **SOLUCIONS PARTICULAR I GENERAL:** Una *solució particular* de $f(t, y, y')=0$ és una funció $y=h(t)$ definida en un cert interval real I , tal que la verifica. Per tant, $f(t, h(t), h'(t))=0$.

Des del punt de vista econòmic a la solució particular se la sol anomenar *trajectòria temporal*, que és aquella trajectòria que ens dóna una relació entre una funció econòmica i el temps.

Anomenem *solució general* de l'equació diferencial $f(t, y, y')=0$ a un conjunt de funcions $F=\{y=h(t, C), C \in \mathbb{R}\}$, definides en un interval $I \subseteq \mathbb{R}$ tal que:

$$\forall t \in I, \forall C \in \mathbb{R} \quad f(t, h(t, C), h'(t, C))=0$$

3) **CONDICIÓ INICIAL:** Coneguda la solució general d'una equació diferencial de primer ordre, podem obtenir una solució particular, si impossem una condició per poder determinar la constant C . Aquesta condició s'anomena *condició inicial* i s'expressa com

$$y(t_0)=y_0$$

La solució general d'una equació diferencial de primer ordre representa geomètricament una família de corbes que depenen d'un paràmetre. Aleshores, en imposar la condició inicial, estem buscant aquella corba de la família que passa pel punt $P(t_0, y_0)$.

D'entre totes les equacions diferencials de primer ordre les dues úniques que utilitzarem en aquest treball són les anomenades de variables separades i les lineals.

4) Eq. diferencial de 1r ordre de variables separades: Direm que una equació diferencial de primer ordre $f(t, y, y')=0$ és de *variables separades* si es pot expressar de la forma:

$$y'=f_1(t).f_2(y)$$

on f_1 és una funció contínua en un cert interval $I \subseteq \mathbb{R}$ i f_2 contínua en un cert interval $J \subseteq \mathbb{R}$ i $\forall y \in J$ és $f_2(y) \neq 0$.

La solució general ve donada per

$$\frac{dy}{dt} = f_1(t) \cdot f_2(y) \quad \Leftrightarrow \quad dy = f_1(t) \cdot f_2(y) dt \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dy}{f_2(y)} = f_1(t) dt \quad \Leftrightarrow$$

$$\int \frac{dy}{f_2(y)} = \int f_1(t) dt + C$$

Encara que la resolució teòrica d'aquests tipus d'equacions diferencials és molt simple, en la pràctica les dues integrals que s'han de resoldre poden ser complicades o, en el pitjor dels casos, no es poden expressar mitjançant funcions elementals. D'altra banda la funció y que busquem vindrà donada habitualment en forma implícita.

B.1.2 EQUACIÓ DIFERENCIAL DE PRIMER ORDRE LINEAL

1) EQUACIÓ DIFERENCIAL LINEAL COMPLETA: Si $p(t)$ i $r(t)$ són funcions contínues definides en un cert interval real I , anomenarem *equació diferencial lineal de primer ordre completa* a tota equació del següent tipus:

$$y'=p(t).y+r(t)$$

La utilització del terme “lineal” prové del fet que tant la funció (y) com la seva derivada (y') tenen exponents lineals.

2) **EQUACIÓ HOMOGÈNIA ASSOCIADA:** Anomenarem *equació homogènia associada* a l'equació diferencial anterior a l'equació:

$$y' = p(t)y$$

TEOREMA B.1. y_p és una solució particular de l'equació completa i y_h és la solució general de l'homogènia associada, llavors la solució general de la completa és $y = y_h + y_p$.

Demostració: Desenvolupem-la en dues parts:

1. Provem primer que y és solució de $y' = p(t)y + r(t)$. Per veure que y és solució de $y' = p(t)y + r(t)$ només caldrà derivar i substituir la funció i la derivada $y' = y'_h + y'_p$.

Substituint, doncs, en l'equació, tenim

$$\begin{aligned} y'_h + y'_p &= p(t) \cdot (y_h + y_p) + r(t) = p(t) \cdot y_h + p(t) \cdot y_p + r(t) \\ &= y'_h + p(t) \cdot y_p + r(t) = y'_h + y'_p \end{aligned}$$

2. Provem ara que qualsevol solució u d'aquesta equació diferencial es pot expressar com $u = y_h + y_p$. Sigui u una solució de l'equació diferencial lineal completa; és a dir,

$$u' = p(t)u + r(t)$$

Ara bé, per hipòtesi $y_p' = p(t) \cdot y_p + r(t)$.

Restant les dues equacions anteriors obtenim:

$$u' - y_p' = p(t) \cdot (u - y_p)$$

Aleshores, $u - y_p$ és solució de l'equació diferencial homogènia associada.

Llavors $u - y_p = y_h$, la qual cosa implica que $u = y_h + y_p$. $\rightarrow$

3) **CÀLCUL DE LA SOLUCIÓ:** Comencem en primer lloc per l'homogènia $y'=p(t).y$.

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= p(t).y &\Leftrightarrow dy &= p(t).y.dt &\Leftrightarrow \frac{dy}{y} &= p(t).dt &\Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \int \frac{dy}{y} &= \int p(t).dt &\Leftrightarrow \ln(y) &= \int p(t).dt &\Leftrightarrow y &= e^{\int p(t).dt + C_1} &\Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow y &= e^{\int p(t).dt} \cdot e^{C_1} &\Leftrightarrow y &= C \cdot e^{\int p(t).dt} \end{aligned}$$

Per tant, la solució general de l'homogènia és

$$y = C \cdot e^{\int p(t).dt}$$

Efectuem ara el càlcul de la solució particular de la completa $y_p = u(t).y_1$, on $u(t)$ és una funció a determinar i y_1 una solució qualsevol de l'homogènia associada, diferent de zero, com per exemple

$$y_1 = e^{\int p(t).dt} \quad \text{prenent } C=1$$

Derivant $y_p = u(t).y_1$,

$$y'_p = u'(t).y_1 + u(t).y'_1$$

Per tant, substituint en l'equació diferencial, $y'_p = p(t).y_p + r(t)$, i com que $y_p = u(t).y_1$, tenim

$$p(t).u(t).y_1 + r(t) = u'(t).y_1 + u(t).y'_1$$

I com que y_1 és solució de l'homogènia, $y'_1 = p(t).y_1$, i així

$$p(t).u(t).y_1 + r(t) = u'(t).y_1 + u(t).p(t).y_1$$

Simplificant, $r(t) = u'(t).y_1$ i, per tant,

$$u'(t) = \frac{r(t)}{y_1} \Leftrightarrow u(t) = \int \frac{r(t)}{y_1}.dt \Leftrightarrow y_p = y_1 \cdot \int \frac{r(t)}{y_1}.dt$$

Substituint la y_1 pel seu valor ens queda

$$y_p = e^{\int p(t)dt} \int r(t) e^{-\int p(t)dt} dt$$

Sumant, finalment, les solucions de l'homogènia i la particular, y_h i y_p , obtindrem la solució general de l'equació diferencial de primer ordre $y'=p(t)y+r(t)$,

$$\begin{aligned} y = y_h + y_p &= C e^{\int p(t)dt} + e^{\int p(t)dt} \int r(t) e^{-\int p(t)dt} dt = \\ &= e^{\int p(t)dt} \left(C + \int r(t) e^{-\int p(t)dt} dt \right) \end{aligned}$$

4) **Cas particular:** Quan en l'equació diferencial $y'=p(t)y+r(t)$ els termes $p(t)$ i $r(t)$ són constants i la condició inicial està avaluada en zero, l'expressió anterior ens queda

$$y = e^{\int p dt} \left(C + \int r e^{-\int p dt} dt \right) = e^{pt} \left(C - \frac{r}{p} e^{-pt} \right) = C e^{pt} - \frac{r}{p}$$

Imposant la condició inicial amb $t=0$, $y(0)=y_0$

$$y_0 = C - \frac{r}{p} \Leftrightarrow C = y_0 + \frac{r}{p}$$

Substituint, la solució serà

$$y = \left(y_0 + \frac{r}{p} \right) e^{pt} - \frac{r}{p}$$

que és una família de corbes exponencials.

B.2 EQ. DIFERENCIALS LINEALS DE SEGON ORDRE

B.2.1 EQUACIONS DIFERENCIALS DE SEGON ORDRE

1) **DEFINICIÓ:** Una *equació diferencial de segon ordre* és una equació del tipus $f(t, y, y', y'')=0$, on y, y', y'' són les derivades primera i segona d' y respecte de t .

Si és possible aïllar la y'' en funció de t, y, y' , direm que està expressada en *forma normal*:

$$y''=F(t, y, y')=0$$

2) **SOLUCIONS PARTICULAR I GENERAL:** Una *solució particular* de $f(t, y, y', y'')=0$ és una funció $y=h(t)$ definida en un cert interval real I , tal que la verifica. Per tant,

$$f(t, h(t), h'(t), h''(t))=0.$$

D'altra banda, anomenem *solució general* de l'equació diferencial $f(t, y, y', y'')=0$ a un conjunt de funcions $F=\{y=h(t, C_1, C_2), C_1, C_2 \in \mathbb{R}\}$, definides en un interval $I \subseteq \mathbb{R}$ tals que la verifiquen.

3) **CONDICIONS INICIALS I DE CONTORN:** A partir de la solució general d'una equació diferencial de segon ordre podem obtenir una solució particular, si imposen a aquella dues condicions per poder trobar les constants.

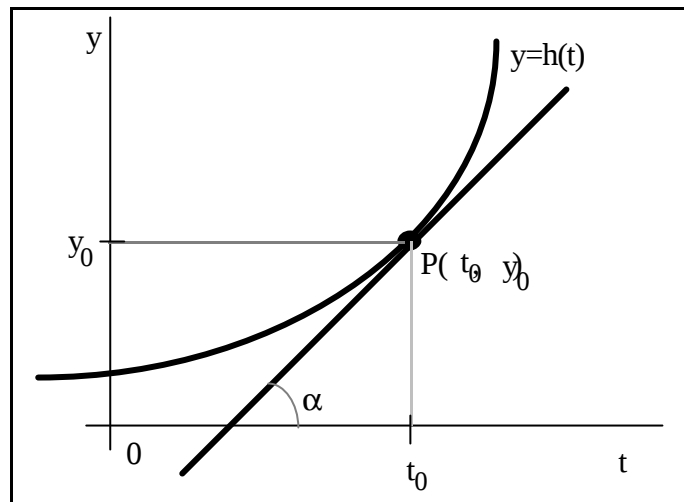
Aquestes condicions solen ser de dos tipus:

$$\text{- Condicions inicials:} \quad y(t_0)=y_0 \quad y'(t_0)=y'_0$$

$$\text{- Condicions de contorn:} \quad y(t_0)=y_0 \quad y(t_1)=y_1$$

La solució general és una família biparamètrica de corbes depenent de dos paràmetres. En fixar la condició $y(t_0)=y_0$ estem imposant que la família passa pel punt $P(t_0, y_0)$, mentre que amb la condició $y'(t_0)=y'_0$ exigim que el pendent de la recta tangent en el punt $P(t_0, y_0)$ sigui y'_0 .

Expressant les condicions inicials, $y(t_0)=y_0$ i $y'(t_0)=y'_0$, obtenim la gràfica següent:

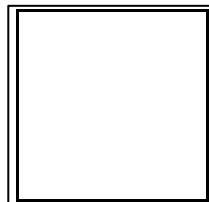


Notem que y'_0 és el pendent de la recta tangent en el punt $P(t_0, y_0)$; és a dir, tenim que $y'_0 = \text{tg}(\alpha)$.

B.2.2 EQUACIONS DIFERENCIALS LINEALS DE SEGON ORDRE

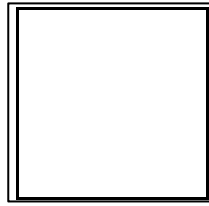
1) **DEFINICIONS:** D'entre totes les equacions diferencials de segon ordre, les més importants per les seves nombroses aplicacions a la ciència i especialment a l'economia són les anomenades lineals. Entre elles hi distingim:

a) L'EQUACIÓ DIFERENCIAL LINEAL DE SEGON ORDRE COMPLETA. Si $p(t)$, $q(t)$ i $r(t)$ són funcions contínues definides en un cert interval real, anomenem *equació diferencial lineal de segon ordre completa* a tota equació del següent tipus:



[B.1]

b) L'EQUACIÓ HOMOGÈNIA ASSOCIADA. Anomenem equació homogènia associada a l'equació diferencial anterior a la que té per equació:



[B.2]

TEOREMA B.2. y_1 i y_2 són dues solucions de l'equació homogènia associada, la combinació lineal $y_3=c_1.y_1+c_2.y_2$, on c_1 i c_2 són nombres reals, també serà solució.

Demostració:

1. En efecte, substituint $y_3=c_1.y_1+c_2.y_2$ en l'homogènia tindrem:

$$\begin{aligned} y_3''+p(t).y_3'+q(t).y_3 &= (c_1.y_1+c_2.y_2)''+p(t).(c_1.y_1+c_2.y_2)' + \\ &+ q(t).(c_1.y_1+c_2.y_2)' = (c_1.y_1''+c_2.y_2'') + \\ &+ (p(t).c_1.y_1'+p(t).c_2.y_2') + (q(t).c_1.y_1+q(t).c_2.y_2) = \\ &= c_1.(y_1''+p(t).y_1'+q(t).y_1) + c_2.(y_2''+p(t).y_2'+q(t).y_2) = c_1.0 + c_2.0 = 0. \end{aligned}$$

perquè y_1, y_2 són per hipòtesis solucions de l'equació homogènia. $\rightarrow$

El teorema anterior ens assegura que si coneixem dues solucions particulars de l'homogènia, podem obtenir un nombre infinit d'elles. Malauradament, el recíproc no es verifica excepte quan s'imposin condicions a les solucions.

EXAMPLE: Tres solucions de l'equació $y''+2y'=0$ són, evidentment, $y_1=e^{-2t}$, $y_2=2e^{-2t}$ i $y_3=5$. Veurem que no existeixen dos nombres reals c_1, c_2 tals que $y_3=c_1.y_1+c_2.y_2$.

En efecte, suposem que existeixin, llavors $5=c_1.e^{-2x}+c_2.2e^{-2x}$, o sigui $5=(c_1+2c_2).e^{-2x}$ amb el qual e^{-2x} hauria de ser una constant, la qual cosa és falsa.

2) **SOLUCIONS LINEALMENT INDEPENDENTS:** Si y_1 i y_2 són dues solucions de l'equació diferencial lineal homogènia, direm que són *solucions linealment independents* en un interval I d' $\mathbb{R}$ si i només si es verifica:

$$W(y_1, y_2) = \begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ y_1' & y_2' \end{vmatrix} \neq 0$$

Simbolitzarem aquest determinant per $W(y_1, y_2)$ i l'anomenarem determinant *Wronskià*, nom donat en honor del matemàtic polac H. Wronski.

TEOREMA B.3. y_1 i y_2 són dues solucions linealment independents de l'equació diferencial homogènia, llavors existeixen dues constants c_1 i c_2 tals que qualsevol solució y_3 es pot expressar de la forma $y_3 = c_1 y_1 + c_2 y_2$.

Demostració:

1. Demostrem primer que donades dues solucions qualssevol y_i i y_j de l'homogènia, on $i \neq j$, es verifica la següent identitat d'Abel:

$$W(y_i, y_j) = K_{ij} \cdot e^{-\int p(t) dt}$$

En efecte, com que y_i i y_j són solucions de l'homogènia, podem escriure:

$$y_i'' + p(t) y_i' + q(t) y_i = 0 \quad \text{i} \quad y_j'' + p(t) y_j' + q(t) y_j = 0$$

Multiplicant la primera per y_j i la segona per y_i , obtenim

$$y_j y_i'' + y_j p(t) y_i' + y_j q(t) y_i = 0$$

$$y_i y_j'' + y_i p(t) y_j' + y_i q(t) y_j = 0$$

Restant a la segona la primera, s'anul·larà el terme sense derivades

$$(y_i y_j'' - y_j y_i'') + p(t) (y_i y_j' - y_j y_i') = 0$$

Veiem en aquesta equació que els dos termes del segon parèntesi corresponen al wronskià:

$$W(y_i, y_j) = \begin{vmatrix} y_i & y_j \\ y_i' & y_j' \end{vmatrix} = y_i y_j' - y_j y_i'$$

En canvi, els dos primers corresponen a la seva derivada:

$$W'(y_i, y_j) = (y_i y_j' - y_j y_i')' = (y_i' y_j' + y_i y_j'') - (y_j' y_i' + y_j y_i'') =$$

Simplificant, $W'(y_i, y_j) = y_i \cdot y_j'' - y_j \cdot y_i''$

L'equació anterior ens quedarà

$$W'(y_i, y_j) + p(t) \cdot W(y_i, y_j) = 0$$

és a dir, $W'(y_i, y_j) = -p(t) \cdot W(y_i, y_j)$

Passant al primer membre i integrant,

$$\int \frac{W'(y_i, y_j)}{W(y_i, y_j)} \cdot dt = \int -p(t) \cdot dt$$

Si anomenem C_{ij} a la constant d'integració, ens queda

$$\ln W(y_i, y_j) = - \int p(t) \cdot dt + C_{ij} \Rightarrow W(y_i, y_j) = e^{- \int p(t) \cdot dt} + C_{ij}$$

Finalment, anomenant $K_{ij} = e^{C_{ij}}$, ens quedarà l'expressió que volíem provar:

$$W(y_i, y_j) = K_{ij} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt}$$

2. Continuant amb la demostració del teorema, apliquem aquest resultat als dos parells de solucions (y_3, y_1) , (y_3, y_2) :

$$W(y_3, y_1) = K_{31} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt} \quad W(y_3, y_2) = K_{32} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt}$$

Desenvolupant els dos wronskians:

$$y_3 \cdot y_1' - y_1 \cdot y_3' = K_{31} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt} \quad y_3 \cdot y_2' - y_2 \cdot y_3' = K_{32} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt}$$

Aïlarem únicament la incògnita y_3 d'aquest sistema per la regla de Cramer. El determinant D_1 de la incògnita y_3 és:

$$D_1 = \begin{vmatrix} K_{31} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt} & -y_1 \\ K_{32} \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt} & -y_2 \end{vmatrix} = (K_{32} \cdot y_1 - K_{31} \cdot y_2) \cdot e^{- \int p(t) \cdot dt}$$

Mentre que el determinant dels coeficients és:

$$D_c = \begin{vmatrix} y_1' & -y_1 \\ y_2' & -y_2 \end{vmatrix} = y_2' \cdot y_1 - y_1' \cdot y_2 = W(y_1, y_2)$$

La incògnita y_3 serà el quocient d'aquests dos determinants. A més, substituïnt el wronskià per la identitat d'Abel:

$$y_3 = \frac{(K_{32} \cdot y_1 - K_{31} \cdot y_2) \cdot e^{-\int p(t) \cdot dt}}{K_{12} \cdot e^{-\int p(t) \cdot dt}} = \frac{K_{32} \cdot y_1 - K_{31} \cdot y_2}{K_{12}}$$

Finalment, anomenant $C_1 = K_{32}/K_{12}$ i $C_2 = -K_{31}/K_{12}$, ens queda provat el teorema, $y_3 = C_1 \cdot y_1 + C_2 \cdot y_2 \rightarrow$

A partir d'ara el nostre objectiu serà intentar trobar dues solucions particulars de l'equació homogènia, de tal manera que el seu wronskià sigui diferent de zero (és a dir, que les solucions siguin linealment independents). A un parell de solucions d'aquest tipus les anomenarem un *sistema fonamental de solucions*.

Malauradament, no existeix un mètode general per trobar un sistema fonamental. No obstant, si es coneix una solució particular y_1 , diferent de zero, sí que és possible trobar-lo.

TEOREMA B.4. $y_1 \neq 0$ és una solució particular de l'equació diferencial homogènia,

$$y_2 = y_1 \cdot \int \frac{e^{-\int p(t) \cdot dt}}{y_1^2} \cdot dt$$

llavors també serà solució

i a més, el wronskià $W(y_1, y_2) \neq 0$.

Demostració:

1. Fem $y_2 = g(t) \cdot y_1$. Trobem $g(t)$ amb la condició que y_2 sigui solució de l'equació diferencial homogènia.

Calculant les derivades primera i segona d' y_2 ,

$$y_2' = g'(t) \cdot y_1 + g(t) \cdot y_1'$$

$$y_2'' = g''(t) \cdot y_1 + 2 \cdot g'(t) \cdot y_1' + g(t) \cdot y_1''$$

Susbsituïnt a l'equació homogènia tenim

$$\left(g''(t) \cdot y_1 + 2 \cdot g'(t) \cdot y_1' + g(t) \cdot y_1''\right) + p(t) \cdot \left(g'(t) \cdot y_1 + g(t) \cdot y_1'\right) + q(t) \cdot g(t) \cdot y_1 = 0$$

Operant i traient factor comú $g(t)$ ens queda

$$g(t) \cdot \left(y_1'' + p(t) \cdot y_1' + q(t) \cdot y_1\right) + \left(g''(t) \cdot y_1 + 2 \cdot g'(t) \cdot y_1' + p(t) \cdot g'(t) \cdot y_1\right) = 0$$

Atès que $y_1'' + p(t) \cdot y_1' + q(t) \cdot y_1 = 0$ degut a que y_1 és solució de l'homogènia, tindrem

$$g''(t) \cdot y_1 + 2 \cdot g'(t) \cdot y_1' + p(t) \cdot g'(t) \cdot y_1 = 0$$

Traient factor comú $g'(t)$ als dos últims termes i passant al segon membre

$$g''(t) \cdot y_1 = -g'(t) \cdot \left(2 \cdot y_1' + p(t) \cdot y_1\right)$$

Transposant termes

$$\frac{g''(t)}{g'(t)} = - \frac{2 \cdot y_1' + p(t) \cdot y_1}{y_1}$$

Integrant els dos membres

$$\int \frac{g''(t)}{g'(t)} \cdot dt = - \int \frac{2 \cdot y_1' + p(t) \cdot y_1}{y_1} \cdot dt$$

ens queda

$$\ln |g'(t)| = -2 \cdot \ln |y_1| - \int p(t) \cdot dt = \ln |y_1|^{-2} - \int p(t) \cdot dt$$

Aïllant $|g'(t)|$

$$|g'(t)| = |y_1|^{-2} \cdot e^{-\int p(t) \cdot dt}$$

Observem que el segon membre de la igualtat sempre és positiu, llavors

$$g'(t) = (y_1)^{-2} \cdot e^{-\int p(t) \cdot dt}$$

Tornant a integrar

$$g(t) = \int \left((y_1)^{-2} \cdot e^{-\int p(t).dt} \right).dt$$

Però, com que $y_2 = g(t) \cdot y_1$, obtindrem el resultat proposat:

$$y_2 = y_1 \cdot \int \frac{e^{-\int p(t).dt}}{y_1^2}.dt$$

2. Demostrem ara la segona part del teorema, en la que el wronskià és diferent de zero, $W(y_1, y_2) \neq 0$. En efecte, com que $W(y_1, y_2) = y_1 \cdot y_2' - y_2 \cdot y_1'$, substituint

$$W(y_1, y_2) = y_1 \cdot \left(y_1 \cdot \int \frac{e^{-\int p(t).dt}}{(y_1)^2}.dt \right)' - y_1' \cdot \left(y_1 \cdot \int \frac{e^{-\int p(t).dt}}{(y_1)^2}.dt \right)$$

Derivant,

$$W(y_1, y_2) = y_1 \cdot \left(y_1' \cdot \int \frac{e^{-\int p(t).dt}}{(y_1)^2}.dt + y_1 \cdot \frac{e^{-\int p(t).dt}}{(y_1)^2} \right) - y_1' \cdot y_1 \cdot \int \frac{e^{-\int p(t).dt}}{(y_1)^2}.dt$$

Traient el parèntesi i simplificant ens quedarà

$$W(y_1, y_2) = e^{-\int p(t).dt}$$

Com que l'exponencial és una funció sempre positiva, tindrem que $W(y_1, y_2) \neq 0 \rightarrow$

B.2.3 EQUACIONS DIFERENCIALS LINEALS HOMOGÈNIES AMB COEFICIENTS CONSTANTS

1) **DEFINICIÓ:** Existeix un tipus d'equació diferencial de segon ordre homogènia en què és possible trobar de forma senzilla dues solucions particulars linealment independents i, segons el teorema anterior, la solució general. Aquestes són les que estudiarem en aquest apartat.

Anomenem *equació diferencial lineal homogènia amb coeficients constants* a tota equació diferencial del tipus, on $p, q \in \mathbb{R}$:

$$\boxed{y'' + p \cdot y' + q \cdot y = 0} \quad [\text{B.3}]$$

2) **EQUACIÓ CARACTERÍSTICA:** Anomenem equació característica, associada a l'equació diferencial [B.3], a l'equació de segon grau:

$$\lambda^2 + p \cdot \lambda + q = 0$$

TEOREMA B.5. λ_1 i λ_2 són les dues solucions de l'equació característica, llavors ens podem trobar en algun dels tres casos següents: 1. Si $\lambda_1 \neq \lambda_2$ on $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$, aleshores $y_1 = e^{\lambda_1 t}$ i $y_2 = e^{\lambda_2 t}$ són dues solucions linealment independents de [B.3].

2. Si $\lambda_1 = \lambda_2$ on $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$, aleshores $y_1 = e^{\lambda_1 t}$ i $y_2 = t \cdot e^{\lambda_1 t}$ són dues solucions linealment independents de [B.3].

3. Si $\lambda_1 = a + bi$, $\lambda_2 = a - bi$ on $b \neq 0$, aleshores $y_1 = e^{at} \cdot \cos(bt)$ i $y_2 = e^{at} \cdot \sin(bt)$ són dues solucions linealment independents de [B.3]. »

Demostració:

1. En aquest apartat és immediat comprovar que y_1 i y_2 són solucions de [B.3]. Comprovem que el wronskià és diferent de zero. En efecte,

$$W(y_1, y_2) = \begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ y_1' & y_2' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{\lambda_1 t} & e^{\lambda_2 t} \\ \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 t} & \lambda_2 \cdot e^{\lambda_2 t} \end{vmatrix} =$$

$$= e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{vmatrix} = e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \neq 0$$

atès que $\lambda_1 \neq \lambda_2$.

2. En aquest apartat és immediat comprovar que y_1 és solució. Comprovem que $y_2 = t \cdot e^{\lambda_1 t}$ també ho és.

Derivant respecte a t ,

$$y_2' = e^{\lambda_1 \cdot t} + t \cdot \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} = e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot (1 + t \cdot \lambda_1)$$

$$y_2'' = \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot (1 + t \cdot \lambda_1) + \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} = 2 \cdot \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + t \cdot \lambda_1^2 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t}$$

Substituint,

$$\begin{aligned} y_2'' + p \cdot y_2' + q \cdot y_2 &= 2 \cdot \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + t \cdot \lambda_1^2 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + \\ &+ p \cdot (e^{\lambda_1 \cdot t} + t \cdot \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t}) + q \cdot t \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} = \\ &= e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot (2 \cdot \lambda_1 + t \cdot \lambda_1^2 + p + p \cdot t \cdot \lambda_1 + q \cdot t) = \\ &= e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot [2 \cdot \lambda_1 + p + t \cdot (\lambda_1^2 + p \cdot \lambda_1 + q)] = e^{\lambda_1 \cdot t} \cdot (0 + t \cdot 0) = 0 \end{aligned}$$

El resultat anterior és nul, atès que λ_1 és solució doble de l'equació característica, ja que en aquest cas podem posar $\lambda^2 + p \cdot \lambda + q = (\lambda - \lambda_1)^2$. Derivant $2 \cdot \lambda + p = 2 \cdot (\lambda - \lambda_1)$. Substituint λ per λ_1 s'anul·len aquests dos termes.

Acabem veient que les solucions són linealment independents:

$$\begin{aligned} W(y_1, y_2) &= \begin{vmatrix} e^{\lambda_1 \cdot t} & t \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} \\ \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} & e^{\lambda_1 \cdot t} + t \cdot \lambda_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} \end{vmatrix} = \\ &= e^{2 \cdot \lambda_1 \cdot t} \cdot \begin{vmatrix} 1 & t \\ \lambda_1 & 1 + t \cdot \lambda_1 \end{vmatrix} = e^{2 \cdot \lambda_1 \cdot t} \cdot 1 \neq 0 \end{aligned}$$

3. En aquest apartat comprovem primerament que $y_1 = e^{at} \cdot \cos(bt)$ és solució de l'equació diferencial [B.3]:

$$\begin{aligned} y_1' &= e^{at} \cdot a \cdot \cos(bt) + e^{at} \cdot [-b \cdot \sin(bt)] = \\ &= e^{at} \cdot [a \cdot \cos(bt) - b \cdot \sin(bt)]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y''_1 &= a \cdot e^{at} \cdot [a \cdot \cos(bt) - b \cdot \sin(bt)] + e^{at} \cdot [-a \cdot b \cdot \sin(bt) - b^2 \cdot \cos(bt)] = \\
&= e^{at} \cdot [a^2 \cdot \cos(bt) - a \cdot b \cdot \sin(bt) - a \cdot b \cdot \sin(bt) - b^2 \cdot \cos(bt)] = \\
&= e^{at} \cdot [a^2 \cdot \cos(bt) - 2 \cdot a \cdot b \cdot \sin(bt) - b^2 \cdot \cos(bt)].
\end{aligned}$$

Substituint en l'equació diferencial ens queda:

$$\begin{aligned}
y''_1 + p \cdot y'_1 + q \cdot y_1 &= e^{at} \cdot [a^2 \cdot \cos(bt) - 2 \cdot a \cdot b \cdot \sin(bt) - b^2 \cdot \cos(bt)] + \\
&+ p \cdot e^{at} \cdot [a \cdot \cos(bt) - b \cdot \sin(bt)] + q \cdot e^{at} \cdot \cos(bt) = \\
&= e^{at} \cdot [a^2 \cdot \cos(bt) - 2 \cdot a \cdot b \cdot \sin(bt) - b^2 \cdot \cos(bt) + \\
&+ p \cdot a \cdot \cos(bt) - p \cdot b \cdot \sin(bt) + q \cdot \cos(bt)] = \\
&= e^{at} \cdot [(a^2 - b^2 + pa + q) \cdot \cos(bt) - b \cdot (2 \cdot a + p) \cdot \sin(bt)]
\end{aligned}$$

Ara bé, donada l'equació de segon grau $\lambda^2 + p \cdot \lambda + q = 0$, sabem que la suma de les arrels λ_1 i λ_2 és $\lambda_1 + \lambda_2 = -p$, mentre que el seu producte és $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = q$. En el nostre cas tindrem

$$\begin{aligned}
(a + b \cdot i) + (a - b \cdot i) &= -p & 2a &= -p & p &= -2a \\
(a + b \cdot i) \cdot (a - b \cdot i) &= a^2 - (b \cdot i)^2 = a^2 + b^2 = q & q &= a^2 + b^2.
\end{aligned}$$

Substituint en l'expressió trigonomètrica anterior,

$$\begin{aligned}
y''_1 + p \cdot y'_1 + q \cdot y_1 &= e^{at} \cdot [(a^2 - b^2 - 2 \cdot a^2 + a^2 + b^2) \cdot \cos(bt) - \\
&- b \cdot (2 \cdot a - 2 \cdot a) \cdot \sin(bt)] = 0.
\end{aligned}$$

Anàlogament es comprova per la solució $y_2 = e^{at} \cdot \sin(bt)$.

Veiem per últim que el wronskià és diferent de zero:

$$\begin{aligned}
W(y_1, y_2) &= \begin{vmatrix} e^{at} \cdot \cos(bt) & e^{at} \cdot \sin(bt) \\ e^{at} \cdot (a \cdot \cos(bt) - b \cdot \sin(bt)) & e^{at} \cdot (a \cdot \sin(bt) + b \cdot \cos(bt)) \end{vmatrix} = \\
&= e^{at} \cdot e^{at} \cdot \begin{vmatrix} \cos(bt) & \sin(bt) \\ a \cdot \cos(bt) - b \cdot \sin(bt) & a \cdot \sin(bt) + b \cdot \cos(bt) \end{vmatrix} = \\
&= e^{2at} \cdot [a \cdot \cos(bt) \cdot \sin(bt) + b \cdot \cos^2(bt) - a \cdot \cos(bt) \cdot \sin(bt) + \\
&+ b \cdot \sin^2(bt)] = b \cdot e^{2at} \cdot [\cos^2(bt) + \sin^2(bt)] = b \cdot e^{2at} \neq 0
\end{aligned}$$

atès que $b \neq 0$. $\rightarrow$

Del teorema anterior i del teorema B.3 es desprèn com a COROL·LARI que les solucions generals de l'equació (3) seran respectivament,

$$\begin{aligned} 1. y &= C_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + C_2 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} & 2. y &= (C_1 + C_2 \cdot t) \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} \\ 3. y &= e^{a \cdot t} [C_1 \cdot \cos(bt) + C_2 \cdot \sin(bt)] \end{aligned}$$

B.2.4 SOLUCIÓ DE L' EQUACIÓ LINEAL COMPLETA

Anem ara a solucionar l'equació lineal completa que ve donada per l'expressió:

$$y'' + p(t) \cdot y' + q(t) \cdot y = r(t)$$

Començarem amb un teorema fonamental.

TEOREMA B.6. $Y(t)$ és una solució particular de l'equació completa i $Z(t)$ és la solució general de l'homogènia associada, llavors resulta que la solució general de la completa serà igual a la seva suma, $y(t) = Z(t) + Y(t)$.

Demostració: Desenvolupem la demostració en dues parts: 1. $y(t)$ és solució de $y'' + p(t) \cdot y' + q(t) \cdot y = r(t)$, i 2. Qualsevol solució $u(t)$ d'aquesta equació diferencial es pot expressar com $u(t) = Z(t) + Y(t)$.

1. Provem que $y(t)$ és solució de $y'' + p(t) \cdot y' + q(t) \cdot y = r(t)$.

En efecte, calculant les derivades,

$$y'(t) = Z'(t) + Y'(t) \quad y''(t) = Z''(t) + Y''(t)$$

Substituint en l'equació,

$$\begin{aligned} Z''(t) + Y''(t) + p(t) \cdot [Z'(t) + Y'(t)] + q(t) \cdot [Z(t) + Y(t)] &= \\ = [Z''(t) + p(t) \cdot Z'(t) + q(t) \cdot Z(t)] + [Y''(t) + p(t) \cdot Y'(t) + q(t) \cdot Y(t)] &= \\ = 0 + r(t) = r(t). \end{aligned}$$

2. Provem ara que qualsevol solució $u(t)$ de l'equació diferencial $y''+p(t).y'+q(t).y=r(t)$ es pot expressar com la suma $u(t)=Z(t)+Y(t)$.

Suposem, doncs, que $u(t)$ sigui una solució de l'equació diferencial lineal completa; és a dir,

$$u''(t) + p(t).u'(t) + q(t).u(t) = r(t)$$

Sabem per hipòtesi que

$$Y''(t) + p(t).Y'(t) + q(t).Y(t) = r(t).$$

Restant les dues equacions anteriors obtenim:

$$u''(t) - Y''(t) + p(t).[u'(t) - Y'(t)] + q(t).[u(t) - Y(t)] = 0$$

Deduïm, per tant, que $u(t)-Y(t)$ és una solució de l'equació diferencial homogènia associada. Llavors $u(t)-Y(t)=Z(t)$, la qual cosa implica que $u(t)=Y(t)+Z(t)$. $\rightarrow$

B.2.5 CÀLCUL D'UNA SOLUCIÓ PARTICULAR DE L'EQUACIÓ DIFERENCIAL COMPLETA

A) MÈTODE DE VARIACIÓ DELS PARÀMETRES. Siguin y_1 i y_2 dues solucions linealment independents de l'homogènia associada.

Anem a provar ara que $Y=U.y_1+V.y_2$ serà una solució particular de la completa, sempre que U y V siguin dues funcions, dependents de la variable t , que verifiquin les dues condicions següents:

$$\text{a) } U'.y_1 + V'.y_2 = 0 \qquad \text{b) } U'.y'_1 + V'.y'_2 = r(t)$$

En efecte, calculant les dues primeres derivades de la funció donada $Y=U.y_1+V.y_2$ i imposant les condicions, tindrem

$$\begin{aligned} Y' &= (U'.y_1 + U.y'_1) + (V'.y_2 + V.y'_2) = (U'.y_1 + V'.y_2) + (U.y'_1 + V.y'_2) = \\ &= 0 + (U.y'_1 + V.y'_2) = U.y'_1 + V.y'_2. \end{aligned}$$

$$Y'' = (U' \cdot y'_1 + U \cdot y''_1) + (V' \cdot y'_2 + V \cdot y''_2) = (U' \cdot y'_1 + V' \cdot y'_2) + (U \cdot y''_1 + V \cdot y''_2) = r(t) + U \cdot y''_1 + V \cdot y''_2.$$

Substituint en l'equació diferencial, obtenim

$$Y'' + p(t) \cdot Y' + q(t) \cdot Y = r(t) + U \cdot y''_1 + V \cdot y''_2 + p(t) \cdot (U \cdot y'_1 + V \cdot y'_2) + q(t) \cdot (U \cdot y_1 + V \cdot y_2).$$

Operant i traient factor comú U i V resulta

$$Y'' + p(t) \cdot Y' + q(t) \cdot Y = U \cdot [y''_1 + p(t) \cdot y'_1 + q(t) \cdot y_1] + V \cdot [y''_2 + p(t) \cdot y'_2 + q(t) \cdot y_2] + r(t) = U \cdot 0 + V \cdot 0 + r(t) = r(t).$$

Observem que el sistema de l'enunciat que ens serveix per obtenir U i V és compatible determinat, ja que el determinant de la matriu del sistema coincideix amb el wronskià i aquest és diferent de zero, perquè, per hipòtesi, les solucions y_1 i y_2 són linealment independents.

CÀLCUL DE LES FUNCIONS U i V:

Partim del sistema

$$\begin{cases} y_1 \cdot U' + y_2 \cdot V' = 0 \\ y'_1 \cdot U' + y'_2 \cdot V' = r(t) \end{cases}$$

Trobem primer U' i V' utilitzant la regla de Cramer:

$$U' = \frac{\begin{vmatrix} 0 & y_2 \\ r(t) & y'_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ y'_1 & y'_2 \end{vmatrix}} = \frac{-y_2 \cdot r(t)}{W(y_1, y_2)} \quad V' = \frac{\begin{vmatrix} y_1 & 0 \\ y'_1 & r(t) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ y'_1 & y'_2 \end{vmatrix}} = \frac{y_1 \cdot r(t)}{W(y_1, y_2)}$$

Integrant obtindrem U i V:

$$U = \int \frac{-y_2 \cdot r(t)}{W(y_1, y_2)} \cdot dt \quad V = \int \frac{y_1 \cdot r(t)}{W(y_1, y_2)} \cdot dt$$

B) MÈTODE DELS COEFICIENTS INDETERMINATS. Per aplicar aquest mètode és necessari que el primer membre de l'equació diferencial sigui de coeficients constants. Pel que fa al segon membre ens limitarem a alguna de les tres formes següents:

a) $r(t) = a_0 + a_1.t + a_2.t^2 + \dots + a_n.t^n$ amb $a_n \neq 0$ i $a_i \in \mathbb{R}$.

b) $r(t) = a_0.e^{\alpha t}$

c) $r(t) = a_0.\cos(\beta t) + b_0.\sin(\beta t)$

a) PRIMER CAS: Suposem que $r(t) = a_0 + a_1.t + a_2.t^2 + \dots + a_n.t^n$. Provarem que $Y = A_0 + A_1.t + A_2.t^2 + \dots + A_n.t^n$, on $A_0, A_1, \dots, A_n$ són coeficients indeterminats, és una solució particular de l'equació diferencial completa.

Trobarem els coeficients indeterminats $A_0, A_1, \dots$ i A_n per mitjà de les dues primeres derivades:

$$Y' = A_1 + 2.A_2.t + 3.A_3.t^2 + \dots + n.A_n.t^{n-1}$$

$$Y'' = 2.A_2 + 6.A_3.t + \dots + n(n-1).A_n.t^{n-2}$$

Imposant que sigui solució,

$$2.A_2 + 6.A_3.t + \dots + n(n-1).A_n.t^{n-2} + p.(A_1 + 2.A_2.t + 3.A_3.t^2 + \dots$$

$$+ \dots + n.A_n.t^{n-1}) + q.(A_0 + A_1.t + A_2.t^2 + \dots + A_n.t^n) =$$

$$= a_0 + a_1.t + a_2.t^2 + \dots + a_n.t^n.$$

Operant i identificant coeficients:

$$2A_2 + A_1.p + A_0.q = a_0,$$

$$6A_3 + 2.A_2.p + A_1.q = a_1$$

.....

$$n.A_n.p + A_{n-1}.q = a_{n-1}$$

$$A_n.q = a_n$$

Distingim els següents subcasos:

a₁) Si $q \neq 0$, el sistema anterior és compatible determinat. Trobarem A_n a l'última equació. Substituint A_n a la penúltima, deduirem A_{n-1} , i així successivament.

a₂) Si $q=0$, el sistema és incompatible i en aquest cas es prova com a possible solució:

$$Y = t.(A_0 + A_1.t + A_2.t^2 + \dots + A_n.t^n)$$

Derivant dues vegades

$$Y' = A_0 + 2.A_1.t + 3.A_2.t^2 + \dots + (n+1).A_n.t^n$$

$$Y'' = 2.A_1 + 6.A_2.t + \dots + n(n+1).A_n.t^{n-1}$$

Substituint en l'equació diferencial,

$$2.A_1 + 6.A_2.t + \dots + n(n+1).A_n.t^{n-1} + p.[A_0 + 2.A_1.t + 3.A_2.t^2 + \dots + (n+1).A_n.t^n] = a_0 + a_1.t + a_2.t^2 + \dots + a_n.t^n.$$

Operant i identificant coeficients ens queda

$$2.A_1 + A_0.p = a_0$$

$$6.A_2 + 2.A_1.p = a_1$$

.....

$$n(n+1).A_n + n.A_{n-1}.p = a_{n-1}$$

$$(n+1).A_n.p = a_n$$

Distingim les dues possibilitats següents:

a₂₁) Si $p \neq 0$, el sistema és compatible determinat i trobarem A_n a l'última equació. Substituint-la en la penúltima equació podrem deduir A_{n-1} , i així successivament

a₂₂) Si $p=0$, l'equació diferencial queda $y''=a_0 + a_1.t + \dots + a_n.t^n$ en la que una solució particular és

$$Y = a_0 \cdot \frac{t^2}{2} + a_1 \cdot \frac{t^3}{6} + \dots + a_{n-1} \cdot \frac{t^{n+1}}{n.(n+1)} + a_n \cdot \frac{t^{n+2}}{(n+1).(n+2)}$$

b) SEGON CAS. Supposem ara que el segon membre de l'equació diferencial és del tipus $r(t)=a_0 \cdot e^{\alpha t}$. Provarem que una possible solució particular és de la forma $Y=A \cdot e^{\alpha t}$.

Derivant dues vegades, $Y'=A \cdot \alpha \cdot e^{\alpha t}$, $Y''=A \cdot \alpha^2 \cdot e^{\alpha t}$.

Substituint Y , Y' i Y'' en l'equació diferencial:

$$A \cdot \alpha^2 \cdot e^{\alpha t} + p \cdot A \cdot \alpha \cdot e^{\alpha t} + q \cdot A \cdot e^{\alpha t} = a_0 \cdot e^{\alpha t}.$$

Simplificant per $e^{\alpha t}$ tindrem, $A \cdot \alpha^2 + p \cdot A \cdot \alpha + q \cdot A = a_0$, és a dir

$$A \cdot (\alpha^2 + p \cdot \alpha + q) = a_0.$$

Distingim dos casos:

b₁) Si $\alpha^2 + p \cdot \alpha + q \neq 0$, llavors $A=a_0/(\alpha^2 + p \cdot \alpha + q)$.

b₂) Si $\alpha^2 + p \cdot \alpha + q=0$, una possible solució serà $Y=t \cdot A \cdot e^{\alpha t}$. Anem a provar-ho.

Derivant, $Y'=A \cdot e^{\alpha t} + t \cdot \alpha \cdot A \cdot e^{\alpha t} = A \cdot (1+t \cdot \alpha) \cdot e^{\alpha t}$.

$$Y''=A \cdot \alpha \cdot e^{\alpha t} + A \cdot (1+t \cdot \alpha) \cdot \alpha \cdot e^{\alpha t} = A \cdot \alpha \cdot (2+t \cdot \alpha) \cdot e^{\alpha t}.$$

Substituint en l'equació,

$$A \cdot \alpha \cdot (2+t \cdot \alpha) \cdot e^{\alpha t} + p \cdot A \cdot (1+t \cdot \alpha) \cdot e^{\alpha t} + q \cdot t \cdot A \cdot e^{\alpha t} = a_0 \cdot e^{\alpha t}.$$

Operant i simplificant,

$$A \cdot (2 \cdot \alpha + t \cdot \alpha^2 + p + p \cdot t \cdot \alpha + q \cdot t) = a_0$$

$$A \cdot [t \cdot (\alpha^2 + p \cdot \alpha + q) + 2 \cdot \alpha + p] = a_0 \quad A \cdot [t \cdot 0 + 2 \cdot \alpha + p] = a_0 \quad A \cdot (2 \cdot \alpha + p) = a_0.$$

Podem distingir dues possibilitats:

b₂₁) Si $2 \cdot \alpha + p \neq 0$, llavors $A=a_0/(2 \cdot \alpha + p)$.

b₂₂) Si $2 \cdot \alpha + p=0$, podríem provar anàlogament que la solució és del tipus $Y=t^2 \cdot A \cdot e^{\alpha t}$ amb $A=a_0/2$.

c) TERCER CAS: Suposem, per acabar, que el segon membre de l'equació diferencial sigui del tipus $r(t)=a_0.\cos(\beta t)+b_0.\sin(\beta t)$. Provarem com a possible solució particular $Y=A.\cos(\beta t)+B.\sin(\beta t)$.

Calculant les derivades:

$$Y' = -A.\beta.\sin(\beta t) + B.\beta.\cos(\beta t) \quad Y'' = -A.\beta^2.\cos(\beta t) - B.\beta^2.\sin(\beta t)$$

Substituint en l'equació diferencial,

$$\begin{aligned} & -A.\beta^2.\cos(\beta t) - B.\beta^2.\sin(\beta t) + p.[-A.\beta.\sin(\beta t) + B.\beta.\cos(\beta t)] + \\ & + q.[A.\cos(\beta t)+B.\sin(\beta t)] = a_0.\cos(\beta t)+b_0.\sin(\beta t) \end{aligned}$$

Operant,

$$\begin{aligned} & (-A.\beta^2+B.\beta.p+A.q).\cos(\beta t) + (-B.\beta^2-A.\beta.p+B.q).\sin(\beta t)= \\ & = a_0.\cos(\beta t)+b_0.\sin(\beta t) \end{aligned}$$

Identificant coeficients,

$$-A.\beta^2+B.\beta.p+A.q=a_0 \quad \text{i} \quad -B.\beta^2-A.\beta.p+B.q=b_0$$

Tindrem el sistema d'equacions lineals:

$$\begin{cases} (q-\beta^2).A + p.\beta.B = a_0 \\ -p.\beta.A + (q-\beta^2).B = b_0 \end{cases}$$

Aquest sistema serà compatible determinat sempre que el determinant dels coeficients sigui diferent de zero; és a dir, quan $(q-\beta^2)^2+p^2.\beta^2 \neq 0$. Estudiem, doncs, els dos casos següents:

c₁) Si $(q-\beta^2)^2+p^2.\beta^2 \neq 0$, podrem trobar A i B per la regla de Cramer:

$$A = \frac{\begin{vmatrix} a_0 & p.\beta \\ b_0 & q-\beta^2 \end{vmatrix}}{(q-\beta^2)^2 + p^2.\beta^2} \quad B = \frac{\begin{vmatrix} q-\beta^2 & a_0 \\ -p.\beta & b_0 \end{vmatrix}}{(q-\beta^2)^2 + p^2.\beta^2}$$

c₂) Si $(q-\beta^2)^2+p^2\beta^2=0$, el que equivaldria a què $q=\beta^2$ i $p=0$ perquè $p,q,\beta \in \mathbb{R}$.
Provarem com a solució particular de l'equació diferencial:

$$Y=t.[A.\cos(\beta t)+B.\sin(\beta t)].$$

Trobarem la primera i segona derivada,

$$\begin{aligned} Y' &= A.\cos(\beta t) + B.\sin(\beta t) + t.[-A.\beta.\sin(\beta t) + B.\beta.\cos(\beta t)] = \\ &= (A + B.\beta.t).\cos(\beta t) + (B - A.\beta.t).\sin(\beta t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y'' &= B.\beta.\cos(\beta t) - \beta.(A + B.\beta.t).\sin(\beta t) - A.\beta.\sin(\beta t) + \beta.(B - A.\beta.t).\cos(\beta t) = \\ &= (2.B.\beta - A.\beta^2.t).\cos(\beta t) + (-2.A.\beta + B.\beta^2.t).\sin(\beta t). \end{aligned}$$

Com que en aquest cas $q=\beta^2$ i $p=0$, l'equació diferencial quedarà en la forma
 $y''+0.y'+\beta^2.y = a_0.\cos(\beta t)+b_0.\sin(\beta t)$.

Substituïnt,

$$\begin{aligned} &(2.B.\beta - A.\beta^2.t).\cos(\beta t) + (-2.A.\beta + B.\beta^2.t).\sin(\beta t) + \\ &+ \beta^2.t.[A.\cos(\beta t) + B.\sin(\beta t)] = a_0.\cos(\beta t) + b_0.\sin(\beta t). \end{aligned}$$

Operant i simplificant ens queda,

$$2.B.\beta.\cos(\beta t) - 2.A.\beta.\sin(\beta t) = a_0.\cos(\beta t) + b_0.\sin(\beta t)$$

Identificant coeficients,

$$2.B.\beta = a_0 \quad \text{i} \quad -2.A.\beta = b_0.$$

Cal observar que, com que $\beta \neq 0$, resulta:

$$A = -b_0/2.\beta \quad \text{i} \quad B = a_0/2.\beta.$$

B.3 EQUACIONS EN DIFERÈNCIES FINITES DE PRIMER ORDRE

B.3.1 CONCEPTES PREVIS

1) **DEFINICIÓ:** Una *equació en diferències finites de primer ordre* és una equació del tipus $f_1(t, y_t, \Delta y_t)=0$, on y_t és una funció discreta desconeguda, Δy_t la diferència de primer ordre de la funció y_t i t la variable discreta.

Tenint en compte que $\Delta y_t = y_{t+1} - y_t$ podem escriure una equació en diferències de primer ordre com una equació del tipus

$$f(t, y_{t+1}, y_t)=0.$$

2) **SOLUCIÓ PARTICULAR I GENERAL:** Una *solució particular* de $f(t, y_{t+1}, y_t)=0$ és una funció discreta $y_t=h(t)$ definida en un cert conjunt de nombres naturals I , tal que verifica l'equació, és a dir,

$$\forall t \in I \quad f(t, h(t), h(t+1))=0.$$

De la mateixa manera que en les equacions diferencials i des del punt de vista econòmic, a la solució particular se la sol anomenar *trajectòria temporal*.

Anomenem a continuació *solució general* de l'equació en diferències $f(t, y_{t+1}, y_t)=0$ a un conjunt de funcions discretes $F=\{y_t=h(t, C), C \in \mathbb{R}\}$, definides en un interval $I \subseteq \mathbb{N}$ tal que

$$\forall t \in I, \forall C \in \mathbb{R} \quad f(t, h(t, C), h(t+1, C))=0$$

3) **CONDICIÓ INICIAL:** Coneguda la solució general d'una equació en diferències de primer ordre, a partir d'ella podem obtenir una solució particular, si imposem una condició per poder trobar la constant. Aquesta condició s'anomena *condició inicial* i s'expressa com $y_0=A$

B.3.2 EQUACIÓ EN DIFERÈNCIES DE PRIMER ORDRE LINEAL

Distingirem, com en el cas de les equacions diferencials, l'equació en diferències lineal completa i l'equació homogènia associada.

1) **EQUACIÓ EN DIFERÈNCIES LINEAL COMPLETA:** Si $p(t)$ i $r(t)$ són funcions discretes definides en un cert interval I dels nombres naturals, anomenarem *equació en diferències lineal de primer ordre completa* a tota equació del següent tipus:

$$y_{t+1} = p(t) y_t + r(t) \quad [B.4]$$

2) **EQUACIÓ HOMOGÈNIA ASSOCIADA:** A continuació anomenarem *equació homogènia associada* a l'equació en diferències [B.4] a l'equació:

$$y_{t+1} = p(t) y_t$$

TEOREMA B.7. y_t^p és una solució particular de l'equació completa i y_t^h és la solució general de l'homogènia associada, llavors la solució general de la completa és $y_t = y_t^h + y_t^p$.

Demostració: És similar a l'efectuada en el cas de les equacions diferencials. $\rightarrow$

B.3.3 CÀLCUL DE LA SOLUCIÓ

Realitzarem ara el càlcul de la solució en el cas particular en què $p(t)$ i $r(t)$ siguin constants.

A) L'EQUACIÓ HOMOGÈNIA associada és $y_{t+1} = p y_t$

Obtenim la successió: $y_0 = C$, $y_1 = p \cdot y_0 = p \cdot C$, $y_2 = p \cdot y_1 = p \cdot p \cdot C = p^2 \cdot C$, ...

I, en general, $y_t = p^t C$, per la qual cosa la solució general de l'homogènia és $y_t^h = p^t C$

B) Trobem ara la SOLUCIÓ PARTICULAR DE LA COMPLETA. Partim de l'equació $y_t^p = u(t)p^t$, on $u(t)$ és una funció discreta que haurem de determinar.

El terme següent serà $y_{t+1}^p = u(t+1)p^{t+1}$, d'on resulta

$$u(t+1)p^{t+1} = pu(t)p^t + r \quad u(t+1)p^{t+1} = u(t)p^{t+1} + r$$

$$p^{t+1}[u(t+1) - u(t)] = r \quad u(t+1) - u(t) = r/p^{t+1}$$

$$u(t+1) - u(t) = r/p^{t+1}$$

Observem que les diferències successives són

$$u(1) - u(0) = r/p, \quad u(2) - u(1) = r/p^2, \quad u(3) - u(2) = r/p^3$$

En general, es verifica $u(t) - u(t-1) = r/p^t$

Sumant membre a membre totes aquestes igualtats tenim

$$\begin{aligned} u(t) - u(0) &= \frac{r}{p} + \frac{r}{p^2} + \frac{r}{p^3} + \dots + \frac{r}{p^{t-1}} + \frac{r}{p^t} = \\ &= r \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{p^2} + \frac{1}{p^3} + \dots + \frac{1}{p^{t-1}} + \frac{1}{p^t} \right) = \\ &= \frac{r}{p} \cdot \frac{1 - (1/p)^t}{1 - (1/p)} = \frac{r \cdot (p^t - 1)}{p^t \cdot (p - 1)} \end{aligned}$$

Notem que $u(0)$ és una constant que pot prendre qualsevol valor, on aquí la prenem igual a zero.

Per tant, una solució particular de la completa és

$$y_t^p = u(t) p^t = \frac{r(p^t - 1)}{p - 1}$$

Aplicant el teorema anterior, podem escriure la solució general de l'equació en diferències com

$$y_t = y_t^h + y_t^p = C p^t + \frac{r(p^t - 1)}{p - 1} = \left(C + \frac{r}{p - 1} \right) p^t - \frac{r}{p - 1}$$

B.4 CÀLCUL DE VARIACIONS

B.4.1 OPTIMITZACIÓ DINÀMICA

L'optimització és un tema predominant en l'anàlisi econòmica. Per aquesta raó, els mètodes clàssics del càlcul de trobar extrems lliures i en restriccions ocupen un lloc important en l'eina diària dels economistes. Útils com són, tals eines són només aplicables als problemes d'optimització estàtica.

La solució buscada en aquests problemes normalment consisteix en una única magnitud òptima per a cada variable d'elecció. En contrast, un problema d'optimització dinàmica presenta la qüestió de quina és la magnitud òptima d'una variable d'elecció en cada temps puntual en un interval de temps donat $[0, T]$ (cas de temps continu).

Un problema d'optimització dinàmica contindrà, doncs, els següents ingredients bàsics:

1. Un punt inicial donat i un punt final donat.
2. Un conjunt de trajectòries admissibles des del punt inicial al punt final.
3. Un conjunt de valors de trajectòria servint com a índexs de compliment (cost, benefici, etc) associades amb algunes trajectòries.
4. Un objectiu específic -o maximitzar o minimitzar- el valor de l'índex de compliment elegint la trajectòria òptima.

B.4.2 PROBLEMA FONAMENTAL DEL CÀLCUL DE VARIACIONS

Començarem l'estudi del càlcul de variacions amb l'anàlisi del seu problema fonamental que consistirà en optimitzar una integral subjecta a una sèrie de restriccions.

Expressat matemàticament, tenim que el problema fonamental del càlcul de variacions és:

Maximitzar o minimitzar el funcional $V[y(t)] = \int_0^T F[t, y(t), y'(t)] dt$ subjecte a $y(0) = A$ (A donat) i a $y(T) = B$ (T i B donats)

En principi, existeixen moltes trajectòries que compleixen les condicions anteriors. La tasca del càlcul de variacions serà la d'intentar trobar aquelles solucions que maximitzin o minimitzin el funcional $V[y(t)]$.

Atès que el càlcul de variacions es basa en els mètodes clàssics del càlcul, requerint l'ús de primeres i segones derivades parcials, restringirem el conjunt de trajectòries admissibles a aquelles corbes contínues amb derivades contínues.

Una trajectòria $y(t)$ que optimitzi el funcional $V[y(t)]$ s'anomena una *trajectòria extremal*. També suposarem que la funció F és dues vegades derivable en l'interval $[0, T]$.

B.4.3 L'EQUACIÓ D'EULER

La condició necessària de primer ordre en el càlcul de variacions és l'*equació d'Euler*. Per bé que la formulació data de començaments de 1744, roman el resultat més important d'aquesta branca de les matemàtiques.

Suposem que existeix una trajectòria extremal $y^*(t)$ del funcional $V[y(t)]$. És evident que aquesta trajectòria compleix alguna propietat que no compleixen les altres corbes en un entorn d' $y^*(t)$.

Sigui, doncs, $p(t)$ una trajectòria qualsevol amb la condició

$$p(0)=p(T)=0$$

Totes les trajectòries $y(t)$ que es troben en un entorn d' $y^*(t)$ i compleixen les condicions $y(0)=A$ i $y(T)=B$ les podrem escriure com

$$y(t)=y^*(t)+\varepsilon.p(t)$$

Derivant respecte a t obtenim

$$y'(t)=y'^*(t)+\varepsilon p'(t)$$

Substituint $y(t)$ i $y'(t)$ en el funcional $V[y(t)]$ resulta

$$V[y(t)]=f(\varepsilon).$$

Sabem que, per construcció, $f(0)=y^*(t)$ és un valor extremal i, per tant, es verifica $f'(0)=0$. Aquesta és, doncs, la condició necessària perquè el funcional V tingui una trajectòria extremal.

A continuació anem a calcular $f'(0)$ en termes d' $y(t)$ i $y'(t)$

$$f(\varepsilon)=\int_0^T F[t, y^*(t)+\varepsilon.p(t), y'^*(t)+\varepsilon.p'(t)] dt$$

Derivant sota el signe integral obtenim:

$$f'(\varepsilon)=\int_0^T \frac{\partial F}{\partial y} \cdot dt = \int_0^T \left[\frac{\partial F}{\partial y} \cdot \frac{dy}{d\varepsilon} + \frac{\partial F}{\partial y'} \cdot \frac{dy'}{d\varepsilon} \right] \cdot dt$$

i derivant les expressions $y(t)=y^*(t)+\varepsilon.p(t)$ i $y'(t)=y'^*(t)+\varepsilon.p'(t)$ respecte a ε ,

$$\frac{dy}{d\varepsilon} = p(t) \quad \frac{dy'}{d\varepsilon} = p'(t)$$

Substituint

$$f'(\varepsilon)=\int_0^T \left[\frac{\partial F}{\partial y} \cdot p(t) + \frac{\partial F}{\partial y'} \cdot p'(t) \right] dt$$

De l'equació $f(0)=0$ deduïm

$$\int_0^T \frac{\partial F}{\partial y} \cdot p(t) dt + \int_0^T \frac{\partial F}{\partial y'} \cdot p'(t) dt = 0$$

Integrant per parts el segon terme de l'equació anterior,

$$\int_0^T \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \cdot p'(t) dt = \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}}(0) \cdot p(0) - \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}}(T) \cdot p(T) - \int_0^T p(t) \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) dt$$

Donat que $p(0)=p(T)=0$, resulta

$$\int_0^T \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \cdot p'(t) dt = - \int_0^T p(t) \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) dt$$

Substituint i operant,

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_y} \cdot p(t) dt - \int_0^T p(t) \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) dt &= 0 \quad \Leftrightarrow \quad \int_0^T \left[\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_y} \cdot p(t) - p(t) \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) \right] dt \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \int_0^T p(t) \cdot \left[\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_y} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) \right] dt = 0 \end{aligned}$$

Atès que $p(t)$ és una funció arbitrària

$$\forall t \in [0, T] \quad \frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_y} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\check{Z}_F}{\check{Z}_{y'}} \right) = 0$$

I com que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \cdot \frac{dy}{dt} + \frac{\partial}{\partial y'} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \cdot \frac{dy'}{dt} = \\ &= \frac{\partial^2 F}{\partial y' \cdot \partial t} + \frac{\partial^2 F}{\partial y' \cdot \partial y} \cdot y' + \frac{\partial^2 F}{\partial y' \cdot \partial y'} \cdot y'' \end{aligned}$$

Finalment, l'equació d'Euler és

$$\forall t \in [0, T] \quad \frac{\check{Z}_t^2 F}{\check{Z}_y'^2} y'' + \frac{\check{Z}_t^2 F}{\check{Z}_y' \check{Z}_y} y' + \frac{\check{Z}_t^2 F}{\check{Z}_y' \check{Z}_t} - \frac{\check{Z}_t F}{\check{Z}_y} = 0$$

Observem que l'equació d'Euler és, en general, una equació diferencial de segon ordre no lineal. Així, la seva solució general contindrà dues constants arbitràries. Atès que el nostre problema ve donat amb dues condicions de frontera (una inicial i l'altra final), normalment tindrem prou informació que ens permetrà determinar les dues constants.